

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, Berlin

INHALT

Programm der Kolloid-Tagung am 17. und 18. Okt. 1949 . . .	1	Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover (Direktor Prof. Dr. H. Braune)	
Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn		Peter, S. , Zur Theorie der Strukturviskosität (mit 2 Abb.)	44
Müller, F. H. (Marburg), Zum plastisch-elastischen Verhalten der Materie III. Ergebnisse und Zusammenhänge mit Struktur und Wirkungsmechanismen bei periodischen Verformungen (mit 21 Abb.)	2	Wissenschaftliche und technische Sammelberichte	
		Gruner E. , (Clausthal), Die wichtigsten Ergebnisse der kolloidchemischen Betonitforschung in der ausländischen Literatur der Jahre 1940–1947	49
Aus dem Institut für Ernährung und Versorgungswissenschaft Berlin-Dahlem		Patent-Bericht	
Wachs, W. , H. Umstätter und J. Reitstötter (Berlin), Über das Grenzflächenverhalten homologer Fettsäuren und Paraffine (mit 10 Abb.)	14	Aus dem Laboratorium für Adsorptionstechnik Reicholzheim (früher Aussig/Elbe)	
Aus dem Laboratorium Krefeld der Farbenfabriken Bayer, Dormagen		Kalner, F. (Reicholzheim/Tauber), Herstellung von Mischgelen aus Kieselsäure und Aluminiumoxyd (1. Teil) . .	54
Kast, W. und A. Prietzschk (Krefeld), Röntgenographische Untersuchungen über den Streckvorgang und den Feinbau künstlicher Zellulosefasern (mit 13 Abb.)	23	Wissenschaftliche Kurzberichte	
Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen		Müller, F. H. (Marburg/Lahn), Zum Problem der Kaltversteckung hochpolymerer Substanzen (mit 2 Abb.) . . .	59
Brenschede, W. (Leverkusen), Spärolithische Struktur synthetischer Hochpolymerer (mit 5 Abb.)	35	Bücherbesprechungen	61
		Referate:	
		I. Grenzschichtforschung	63
		IV. Methoden, Apparate, Analyse	65
		V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie	66
		VI. Biochemie und Medizin	67
		VII. Technische Kolloidforschung	70

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT AM MAIN

Ausgegeben: 15. Oktober 1949

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Zeitschrift“ werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Brass, K. (Lindau), Neuere von Fasern, chemischer Textilveredlung und Farbstoffen (Sammelbericht II).

Jakobi, O. (Wiesbaden), Neue Erkenntnisse über die hygroscopischen Eigenschaften und die Benetzbarkeit der Keratinsubstanz.

Jost, W. (Marburg), Bericht über Hinshelwoods reaktionskinetische Arbeiten auf dem Gebiete der Bakterienforschung.

Kainer, F. (Reicholzheim), Herstellung von Mischgelen aus Kieselsäure und Aluminiumoxyd (2. Teil).

László, Z. (Budapest), Verlauf der elektro-osmotischen Erscheinung im Wechselfeld.

Scheele, W., N. Ellerbroek und I. Friedrich (Hannover), Über den Zusammenhang zwischen Durchschnittspolymerisationsgrad und Fließvermögen bei Polyvinylacetaten.

Schmidt, G. (Hessisch Oldendorf), Zur Eichung von Ostwaldviskosimetern für die viskosimetrische Polymerisationsgradbestimmung.

Stenger, E. (Kreuzwertheim), Raphael Eduard Liesegang und die Photographie.

Steurer, E. und Fr. Katheder (Kelheim/Donau), Dichte und Ordnungszustand von mechanisch modifizierter Zellulose.

Waeser, B. (Kollmar), Kolloid-chemisch interessante organische Verbindungen III.

Waeser, B. (Kollmar), Kolloid-chemisch interessante gemischt anorganisch-organische Verbindungen IV.

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Abbildungen können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, redaktionelle Mitteilungen, Bücherbesprechungen sind an Herrn Prof. Dr. Lothar Hock, (16) Krodorf bei Gießen oder Prof. Dr. F. Horst Müller, (16) Weilburg/Lahn, Limburgerstr. 12, einzusenden. Patentberichte sind zu senden an Herrn Prof. Dr. Jos. Reitstötter, (1) Berlin-Nikolassee, Krottnauerstraße 82.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a.M.-Griesheim, Einbaumstraße 2, Telefon 72001, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West, Georg Speyerstraße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a.M., können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697 oder Hessische Bank Frankfurt a.M. Nr. II 49829 — Bezieher aus der Ostzone richten ihre Zahlungen an Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-A 53, Loschwitzer Str. 32, Postscheck Dresden 17417.

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a.M. — Lizenz Nr. US-W-2040 — Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn — Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM 24,—. Printed in Germany.

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik

Von

DR.-ING. WERNER MATZ

Frankfurt (Main)-Höchst

XVI, 356 Seiten, mit 114 Abbildungen

Preis: Brosch. DM 26,-, geb. DM 28,-

Das vorliegende Buch ist aus der Praxis heraus entstanden und soll dem Ingenieur, dem Chemieingenieur, dem Betriebschemiker und dem Apparatebauer die zum Verständnis des

Wärme- und Stoffaustausches

erforderlichen wissenschaftlichen Grundlagen der Thermodynamik vermitteln. Während im allgemeinen die für den Ingenieur geschriebenen Lehrbücher der Thermodynamik neben den allgemeinen vor allem die Grundlagen für die Wärmekraft- und Kältemaschinen in den Vordergrund stellen und die für den Chemiker geschriebenen jedoch ihr Hauptaugenmerk auf die rein chemischen Vorgänge und Verfahren richten, soll das vorliegende Werk die thermodynamische Lücke des „Niemandlandes“ zwischen Ingenieur und Chemiker, die Thermodynamik der Verfahrenstechnik, ausfüllen. In diesem Streben werden die beiden

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT/MAIN

Hauptsätze mehr als sonst zur Erklärung des Gegenstromaustausches zwischen zwei Phasen herangezogen, das Auftreten von Siede- und Kondensationskurven bei der Destillation von Gemischen durch die Entropievergrößerung des nichtumkehrbaren Mischungsvorganges angedeutet, die große Reichweite des Gibbs'schen Phasengesetzes besonders hervorgehoben und die von der holländischen Schule ausgebildete, in Deutschland weniger benutzte Darstellung mittels thermodynamischer Schaulinien und Schaulächen angewendet. Eine dem Ingenieurempfinden angepaßte zeichnerische Darstellung des ersten Hauptsatzes als Hebelgesetz führt beim Gegenstromprinzip auf eine praktische Anwendung der Lehre von den 4 harmonischen Punkten. Auf diese Weise gelingt es, ein neues, alle Arten des Gegenstrom-Stoffaustausches einendes Darstellungsprinzip mit den zeichnerischen Mitteln der Geometrie der Lage einzuführen.

Das harmonische Poldreieck.

Hiermit können die Vorgänge der Destillation, Absorption, Adsorption und Extraktion unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt betrachtet werden, sie erscheinen dadurch thermodynamisch verständlicher.

Im vorliegenden Buche wird ferner von der für die Praxis so wichtigen Untersuchungsmethode der

Ähnlichkeitsphysik

in weitem Umfang Gebrauch gemacht. Dadurch wird der große Vorteil der Aufstellung von dimensionslosen Kennzahlen erreicht, die es gestatten, Versuchsreihen und zahlreiche im Schrifttum verstreute Koeffizienten unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammenzufassen. Die praktische Darstellungsmethode mittels des harmonischen Poldreiecks zusammen mit der Anwendung des Ähnlichkeitsprinzips führt zwanglos zu dem somit wissenschaftlich begründeten Berechnungsverfahren mit der „Höhe zur Übertragung einer Einheit“, das in Amerika als H. T. U. (Height of one transfer unit) -Verfahren sowohl in Industrie als auch in Wissenschaft viel benutzt wird.

Um dem in die wissenschaftlichen Grundlagen weiter Vordringenden Anregungen zu geben und gerade das Wertvolle der modernen mathematischen Disziplin aufzuzeigen, ist in einem besonderen Anhang auf vektoranalytischer Grundlage die Behandlung thermodynamischer Kreisprozesse erfolgt.

Aus dem Inhalt:

I. Allgemeine Grundlagen:

1. Betrachtungsweisen und Darstellungsarten — 2. Zustände und Eigenschaften der Stoffe — 3. Der erste Hauptsatz und die Energie — 4. Der zweite Hauptsatz und die Entropie — 5. Der Gleichgewichtszustand — 6. Das allgemeine Ähnlichkeitsprinzip beim Wärme- und Stoffaustausch.

II. Der Wärme- und Stoffaustausch im Gegenstrom zwischen zwei Phasen:

1. Das harmonische Poldreieck — 2. Der Wärmeaustauscher — 3. Wärmeaustausch durch Blasen — 4. Anheiz- und Abkühlvorgänge bei Gefäßen — 5. Der Stoffaustausch im Gegenstrom — 6. Ähnlichkeit zwischen Reibung, Wärme- und Stoffaustausch.

III. Wärme- und Stoffaustausch zwischen Dampf und Flüssigkeit bei einheitlichen Stoffen:

1. Verdampfungsvorgang — 2. Dampf-Luftgemische.

IV. Wärme- und Stoffaustausch bei der Destillation:

1. Darstellungsweise der Gemischzusammensetzung — 2. Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit — 3. Die Wärme und Stoffbewegung bei der Destillation.

V. Wärme- und Stoffaustausch bei der Adsorption:

1. Allgemeines über Adsorption — 2. Die theoretischen Grundlagen — 3. Die industrielle Ausnutzung der Adsorption.

VI. Wärme- und Stoffaustausch bei der Absorption:

1. Allgemeines über Absorption — 2. Die theoretischen Grundlagen der Absorption — 3. Die industrielle Ausnutzung der Absorption.

VII. Wärme- und Stoffaustausch bei der Extraktion:

1. Allgemeine Begriffe und Vergleich mit der Destillation — 2. Theoretische Grundlagen — 3. Die industrielle Anwendung der Extraktion.

VIII. Anhang:

Thermodynamische Kreisprozesse in vektoranalytischer Behandlung — 1. Vektoranalytische Grundlagen — 2. Die mechanischen und thermodynamischen Kreisprozesse.

IX. Schrifttum.

X. Namen- und Sachverzeichnis.

Das Wetter und seine Ursachen

Von Dr. H. J. aufm. Kamppe (Hamburg-Fort Nonmouth), etwa 200 S. mit 127 Abb., ca. DM 20.— (Erscheint Ende 1949.)

Aus dem Inhalt: Synoptischer Wetterdienst — Physikalische Grundlagen — Allgemeine Zirkulation der Atmosphäre — Zirkulation in außertropischen Breiten — Zyklonentheorie — Hochdruckgebiet — Periodische Vorgänge im Wettergeschehen — Besondere Wetterlagen — Entstehung der Eiswolken — Merkgeln für die Wettervorhersage.

Anweisungen zum physikalischen Anfänger-Praktikum

Von Prof. Dr. M. Czerny (Frankfurt/M.) und Dr. H. Müser (Frankfurt/M.)
VIII, 114 S. mit 63 Abb. 1948. Broschiert DM 8.—.

Von den einfachsten Aufgaben ausgehend — im ganzen werden 52 Versuche aus der Mechanik, Akustik, Wärmelehre, Optik, Elektrizitätslehre und Magnetismus durchgeführt — führt die Auswahl bis zu schwierigen Versuchen etwa Suszeptibilitätsbestimmungen und Messungen von Halbwertszeiten.

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von Dr. Ludwig Kratz (Landshut), etwa 240 S. mit 77 Ab., ca. DM 22.—.
(Erscheint Herbst 1949.)

Nach einführenden grundsätzlichen Betrachtungen über die pH-Messung halten sich die Ausführungen über die Glaselektrode an die bewährte Dreiteilung des Stoffes in Grundlagen, Methoden und Anwendungen, wobei Teil II eine lockere Unterteilung in mit dem Glas zusammenhängende chemische und physikalisch-meßtechnische Probleme erkennen läßt. Angeschlossen sind einige für die praktische Arbeit wichtige Tabellen.

Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik

Von Prof. Dr. Günther Schiemann (Offenbach/Main), etwa 160 S. mit 5 Abb., ca. DM 15.—. (Erscheint Spätherbst 1949.)

Hauptabschnitte des Buches: I. Technisches Interesse an organischen Fluorverbindungen — Aliphatische Fluorverbindungen: Herstellung, Eigenschaften, technische Verwendung aliphatischer araliphatischer Fluorverbindungen (Farbstoffe mit aromatisch gebundener CF_3 -Gruppe) — Aromatische Fluorverbindungen: Herstellung, Eigenschaften, technische Verwendung (Farbstoffe mit aromatisch gebundenem Fluor) — II. Chemie der organischen Fluorverbindungen: Darstellungsverfahren mit rein laboratoriumsmäßiger Bedeutung — III. Patente über organische Fluorverbindungen, Literaturzitate, Tabellen, Schrifttum, Register.

Praktikum als Einführung in die Arbeitsmethoden der Kolloidchemie

Von Dozent Dr. Heinrich Thiele (Kiel), etwa 220 S. mit 112 Abb., ca. DM 14.—.
(Erscheint Herbst 1949.)

Für ein erfolgreiches chemisches Arbeiten ist die Kenntnis kolloidchemischer Methoden notwendig. In diesem umfassenden, mit zahlreichen Abbildungen und vielen Versuchen ausgestatteten Praktikum beginnt jeder Abschnitt mit einer kurzen Abgrenzung und Erläuterung und soweit möglich mit einem theoretischen Überblick.

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. Arthur Zart (Wuppertal), etwa 180 S. mit 28 Abb., ca. DM 16.—.
(Erscheint Spätherbst 1949.)

Hauptkapitel des Buches: Kunstfasern aus Zellulose — Fasern aus Eiweiß — Fasern aus Kunstharzen — Nachlese — Wissenschaftlicher Fortschritt — Prüfverfahren — Verwendung der Kunstfasern — Wirtschaftliches — Zusammenstellung der Eigenschaften — Vorschriftensammlung.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT/MAIN

DIE KOLLOID-GESELLSCHAFT

wird am 17.-18. Oktober 1949 ihre erste wissenschaftliche Arbeitstagung nach dem Kriege in Wiesbaden abhalten. Die Tagung findet im Festsaal der Gaststätte „Wartburg“, Wiesbaden, Schmalbacherstraße 51 statt. Beginn an beiden Tagen früh 8.15 Uhr.

Programm der Tagung:

Begrüßungen

H. Erbring-Köln, Gedächtnisrede für Wolfgang Ostwald.

R. Jaeger-Bad Homburg, Gedächtnisrede für Raphael Eduard Liesegang.

E. Buchholz-Bonn, Gedächtnisrede für Alfred Lottermoser.

W. Feitknecht-Bern, Elektronenmikroskopische Untersuchungen über die Größe und Form der Teilchen kolloider Metallhydroxyde.

R. Fricke-Neckarhausen, Oberflächenreaktionen als Mittel zur Charakterisierung von oberflächenreichen Festkörpern.

G. F. Hüttig-Graz, Beziehungen zwischen Eigenschaften und Struktur von Sinterkörpern.

R. Havemann-Berlin, Über die Messung der Absorptionsspektren von Bredigischen Metallsolen und deren Bedeutung für die Theorie des festen Körpers.

I. N. Schulman-Cambridge, On the phenomenon of monolayer penetration, that is complex formation between monolayers at the oil/water interface, and substances soluble in either the oil or water phase.

E. Manegold-Höxter, 1. Schaum 2. Freie und erzwungene Schwebungen (mit Farbfilmen).

W. Kling-Düsseldorf, Der Waschvorgang als Umnutzung.

H. Reumuth-Witten/Ruhr, Phasenkontrast – Mikroskopie (Filmvortrag über Ergebnisse auf kolloid-

chemischen, -biologischen, -medizinischen und -technischen Anwendungsgebieten).

M. v. Stackelberg-Bonn, Spontane Emulgierung als Folge einer negativen Grenzflächenspannung.

D. H. Dervichian-Paris, Equilibres de phases dans les systèmes colloïdaux.

M. Joly-Paris, Étude des transformations de quelques systèmes colloïdaux au moyen de la biréfringence d'écoulement.

G. V. Schulz-Mainz, Über den heutigen Stand viskosimetrischer Molekular-Gewichtsbestimmungen.

P. H. Hermans-Utrecht, Die Kristallinität der Zellulosefasern nach röntgenographischen Messungen.

W. Scheele-Hannover, Rheometrie organischer Gläser.

F. H. Müller-Marburg, Zur Kaltverstreckbarkeit hochmolekularer Stoffe.

H. Bennhold-Tübingen, Studien über Funktion und pathologische Veränderungen der Plasmaeiweißkörper mit Hilfe von spezifischen Anfärbungen.

H. J. Antweiler-Bonn, Eine Mikromethode zur Messung der Elektrophorese und der Diffusion.

L. Holzapfel-Berlin, Adsorptionseffekte von Blutkomponenten an Quarz und Asbest.

A. Buzágh-Budapest, Der Einfluß der Elektrolyte auf die Festigkeit der Betonitmembranen.

A. Küntzel-Darmstadt, Quellungserscheinungen von Kollagen in alkoholischer Salizylsäurelösung.

J. Reitschötter-Berlin, Zur Synärese von Stärkeregelen.

H. Thiele-Kiel, Über Ionotropie.

Die bisherigen Mitglieder sowie alle Freunde der Gesellschaft werden gebeten, ihre Anschrift dem derzeitigen Sekretär, Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Merheim rrh., Ostmerheimerstraße 200, mitzuteilen, da sämtliche Adressenunterlagen durch Kriegseinwirkung verlorengegangen sind.

*Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn***Zum plastisch-elastischen Verhalten der Materie III****Ergebnisse und Zusammenhänge mit
Struktur und Wirkungsmechanismen bei periodischen Verformungen***Von F. H. Müller, Marburg/Lahn**Mit 21 Abbildungen**(Eingegangen am 11. September 1949)***Einleitung**

Gewisse Materialien, z. B. Acronal- und Mipolamproben, lassen schon im Handversuch bei Biegungsbeanspruchung erkennen, daß die elastische Rückstellkraft von der Verformungsgeschwindigkeit abhängt. Wenn für dieses Verhalten ein einzelner definierter Mechanismus mit einer bestimmten Relaxationszeit im wesentlichen maßgebend sein sollte, dann muß man vermuten, daß der dynamisch gemessene Elastizitätsmodul einen s-förmigen Verlauf zeigt. Oberhalb der Frequenz, die durch den reziproken Wert der betreffenden Relaxationszeit gegeben ist, ist der Körper härter, besitzt also einen großen (und konstanten) Elastizitätsmodul, unterhalb dieser charakteristischen Frequenz ist er weicher und zeigt demgemäß einen kleinen (und konstanten) Elastizitätsmodul. In der Nähe der kritischen Frequenz findet der Übergang von einem zum anderen Verhalten statt derart, daß also bei genügendem Abstand von der Relaxationsfrequenz die Elastizitätsmoduli frequenzunabhängig sind.

Dies war die Vorstellung, die den in folgendem beschriebenen Versuchen zugrunde lag, und es war die Aufgabe dieser Versuche, zunächst einmal, wenngleich noch nicht an exakt definierbarem Material, nachzuprüfen, in wie weit sie Gültigkeit besitzt. Es war dabei zu entscheiden, ob es überhaupt Substanzen gibt, die derart einheitlichen Relaxationsmechanismus zeigen, oder ob man praktisch immer mit einer Überlagerung und Verschmierung der Relaxationsmechanismen in der Natur rechnen muß, so daß ein allgemeines Wachsen des Elastizitätsmoduls mit steigender Frequenz beobachtet wird¹⁾.

Weiter interessierte uns dann als zweites die Frage, inwieweit sich Parallelen zu anderen schon weitgehend untersuchten Relaxationseffekten herstellen lassen. In erster Linie ist hierbei naturgemäß an das sehr umfangreiche Erfahrungsmaterial auf dielektrischem Gebiet zu denken.

Zum dritten war die Frage, ob man auf diese Art eine neue Analysenmethode für irgendwelche plastischen Substanzen erhalten kann und damit als viertes eventuell Zusammenhänge mit der Struktur der Materie feststellen kann.

Dieses Programm soll also im folgenden durchgeführt werden, wobei die mehr apparatelle Seite, wenigstens in den Grundlagen, in der 1. Arbeit²⁾ und die besonders für die Kunststoffe interessierenden Folgerungen schon kurz in der 2. Arbeit³⁾ dargelegt worden sind. Insbesondere die apparatelle Frage wird also im nachfolgenden weitgehend als bekannt vorausgesetzt.

In dieser Arbeit wird daher besonderer Wert auf die Darlegung des gesamten, bisherigen Versuchsmaterials gelegt, auf dessen Diskussion hinsichtlich Anwendbarkeit zur Analyse des plastischen Verhaltens und zu Aussagen über Zusammenhänge mit der Struktur. Speziellere Fragen wie die der gegenseitigen Beziehung von dielektrischer und elastischer Dispersion und der möglichen Zusammenhänge zwischen den Frequenz- und Temperaturdispersionskurven sollen späteren eingehenderen Diskussionen überlassen bleiben.

Apparates

Da die Versuche zunächst als Tastversuche gedacht waren, wurde der Aufwand so niedrig wie möglich gehalten. Es kam eine Verformungsmethode in Frage, die erstens eine absolut zwangsläufige Verformungsführung erlaubt, zweitens aber so eingerichtet sein sollte, daß sie weitgehend dem Vorgang einer Scherung mit über den ganzen Querschnitt konstanter Schergeschwindigkeit entspricht. Die definierteste Möglichkeit in dieser Art wäre die Scherung eines Würfels gewesen (Abb. 1a). Die obere Fläche hätte man sinusförmig periodisch verschieben müssen und an der unteren Fläche die Maximalamplitude der Scherspannung bzw. den zeitlichen Verlauf dieser Scherspannung nach Betrag und Phase im Vergleich zur oberen Fläche bestimmen müssen. Eine solche Methode hätte das absolut feste Haften der Probe

¹⁾ Vergleiche hierzu die Rechnungen von W. Kuhn, O. Künzle und A. Preißmann, *Helv. Chim. Acta* 30, 307, 464 (1947).

²⁾ Vorgetragen auf der Bunsen-Tagung in Stuttgart im Herbst 1948, eingereicht bei der Z. Elektrochem. im April 1949, soll Anfang 1950 erscheinen.

³⁾ F. H. Müller, *Kunststoffe* 39, 215 (1949).

an den Apparatflächen vorausgesetzt und außerdem bei den härteren Proben zum Auftreten erheblicher Kräfte geführt.

Eine Verformung, die sich diesem Idealfall weitgehend nähert, stellt die Doppel-Biegung eines Bändchens dar (Abb. 1c). Bei ihr war das Problem der Einspannung der Probe leicht lösbar, und die auftretenden Kräfte sind auch im festen Zustand nicht so hoch wie im Fall 1a, dafür muß die Kombination mit einer gewissen Längsdilatation in Kauf genommen werden²⁾. Gegenüber der Torsionsverformung (Abb. 1b) besteht jedoch der Vorteil, daß die Schergeschwindigkeit weit weniger über die Probenabmessung schwankt, als

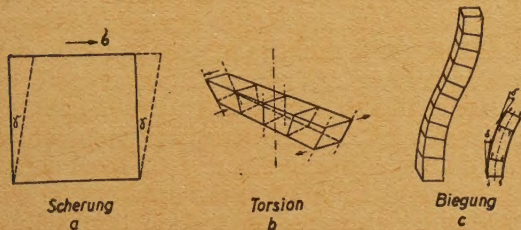


Abb. 1a Scherung

Abb. 1b Torsion. Man beachte hierbei, daß die Randausschnitte aus der bändchenförmig zu denkenden Probe wesentlich größeren Amplituden und damit größeren Schergeschwindigkeiten unterworfen sind, als die achsennahen Bereiche

Abb. 1c Biegung (Doppelbiegung). In 'verhältnismäßig guter' Näherung eine übereinandergesetzte Scherung mit konstanter Amplitude. Bei genauer Diskussion Hinzukommen einer Zug-Druckbeanspruchung in dem mittleren Teil

es z. B. bei der Torsion eines Bändchens oder runden Körpers der Fall wäre. Hier würden die Mittelpartien fast nicht, die Randpartien mit den größten Schergeschwindigkeiten betroffen werden. Man kann sich überlegen, daß dies zu einer gewissen Verschmierung der Kurven führt, die sich tatsächlich auch beim Experimentieren gezeigt hat (s. auch Abb. 21⁴⁾).

Der Apparat (Abb. 2) besteht aus einem Pleuelgetriebe, mit dem das obere Ende der bändchenförmigen Probe zwangsläufig sinusförmig hin und her geführt wird. Die Amplitude war bei Bändchenlängen von 5–10 mm auf etwa 1 mm begrenzt. Das andere Ende der Probe wurde mit

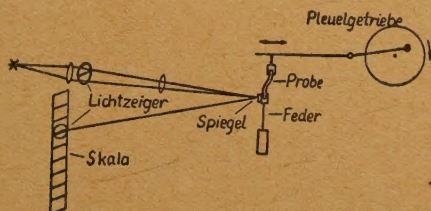


Abb. 2 Schema der apparatellen Anordnung

einem Stück Stahlfeder verschraubt, die durch Durchbiegung die Scherkraft aufnahm. Die Stahlfeder konnte jeweils so angepaßt werden, daß diese untere Klemme nur sehr kleine Amplituden von Bruchteilen von Millimetern zeigte,

⁴⁾ Die in der Kautschukprüftechnik zur Messung des dynamischen E-Moduls übliche Zug-Druckverformung findet stets unter Vorspannung statt und eignet sich nicht für Substanzen, die plastisch fließen.

die proportional zu der wirkenden Scherspannung und damit wegen des Zusammenhangs von Torsions- und Elastizitätsmodul proportional zum Elastizitätsmodul ist, und außerdem kann man sie, was die Verformung definiert gestaltet, als praktisch in Ruhe befindlich betrachten. Durch eine empfindliche Lichtzeiger-Anordnung ließen sich diese kleinen Amplituden leicht in bequemer Weise messen.

Die Frequenz wurde einfach durch verschieden schnelles Laufen des Pleuelgetriebes variiert. Der Frequenzbereich war so ausgewählt, daß irgendwelche Beschleunigungseffekte durch die Masse der Probe oder des Federsystems von vornherein als vernachlässigbar betrachtet werden konnte. Die sehr niedrigen Umdrehungszahlen wurden durch Weiterdrehen in kleinen Stufen von Hand, die höheren durch ein umschaltbares Getriebe erreicht, das eine schnelle Variation gestattete. Der Frequenzbereich lag zwischen einer Verformung pro Stunde und 160 Umdrehungen in der Minute. Eine Erweiterung nach noch langsameren Frequenzen verbot sich nur aus praktischen Gründen, durch die zu hohe Versuchsdauer^{4a)}.

Die Proben konnten temperiert werden, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperierungsflüssigkeiten keine Quellungen erzeugten. Die Messung selbst fand so schnell statt, daß eine merkliche Erwärmung der Probe im Innern, d. h. Temperaturunterschiede zwischen dem Temperaturbad und dem Probeninneren mit Bestimmtheit vermieden waren, auch bei den höheren Frequenzen⁵⁾.

Eine strenge Analyse erfordert die Feststellung des Ausschlages des Lichtzeigers in Phase mit der Verformung und zur Verformung um 90° verschoben, bzw. die Feststellung des Maximalausschlages und der Phasenverschiebung gegenüber der Verformungsphase. Auch hier haben wir uns zunächst nur auf die Messung des Maximalausschlages beschränkt, den man für diese vorläufigen Versuche noch in ausreichender Näherung als ein Maß für den Elastizitätsmodul betrachten kann.

Die Skizzierung dieser apparatellen Methodik, die an anderen Orten⁶⁾ etwas eingehender besprochen wurde, zeigt also, daß zunächst das Gebiet nur in einer ersten Näherung abgetastet werden sollte.

Meßproben

Bei der Auswahl der zu untersuchenden Substanzen wurde zunächst auf jene beiden Stoffe, das Acronal und eine Mipolamprobe, die aus einem Stück der handelsüblichen gespritzten Bänder, wie sie zu Gürteln, Bändern z. B. verarbeitet werden, stammte, die

^{4a)} Nach höheren Frequenzen, da dann „Beschleunigungskorrekturen“ notwendig geworden wären.

⁵⁾ Diese Feststellung ist wesentlich, da die Temperaturgleichheit bei den technischen Prüfungen (dynamischer E-Modul) oft nicht erfüllt ist. Die Proben bekommen im Innern Übertemperatur und die Temperaturabhängigkeit ist meist gerade sehr stark. Siehe A. X. Schmidt und Ch. A. Marlies, Principles of High-Polymer Theory and Practice. S. 416–426 (New York 1948).

⁶⁾ Vergl. Anmerkung 2).

das Vorhandensein des elastischen Dispersioneffektes schon im Handversuch vermuten ließen, zurückgegriffen. Nachdem diese beiden Substanzen den erwarteten Verlauf in sehr charakteristischer Weise zeigten, wurde die Apparatur mit gummiartigen Proben: einem Stück schwachvulkanisierten Weichgummis mit Füllstoffen, entnommen aus einem „Einmach“ring, einem Streifen aus einem Naturkautschukfell, einem Stück Buna-S und einem Stück Thiokol geprüft. Nachdem auch diese Proben einerseits die erwartete weitgehende Unabhängigkeit in dem zur Verfügung stehenden Frequenzintervall ergaben, andererseits aber auch charakteristische Unterschiede erkennen ließen, wurde im weiteren alles, was sich an plastischen Substanzen finden ließ, in der Apparatur vermessen: Neben sämtlichen zur Verfügung stehenden Kunststoffproben: Polyäthylen, Oppanol, Polyvinylchlorid-Folien, Polystyrol, Zelluloid, Plexiglas, wurden auch Wachse, Bitumenproben, Picëin, Harze und selbst Dinge wie Radiergummi in die Apparatur eingespannt.

Die Substanzen mußten als einzige Bedingung nur die erfüllen, daß man aus ihnen längliche Stücke oder Bändchen heraus schneiden oder formen konnte. Die die Scherkraft messende Federspannung und die Probenlänge ließ sich stets so anpassen, daß entsprechend der mittleren Weichheit der Probe noch ein gut meßbarer Ausschlag des Lichtzeigers zu Stande kam, auch bei den dünnen Folien. Schwierigkeiten ergaben sich bei letzteren höchstens dadurch, daß bei der periodischen Führung u. U. eine Stauchung der Probe zu einem nicht sinus-förmigen Gang der Scherung führte, einer Art Kipp-Prozeß, der sich sofort beheben ließ, wenn man in diesem Falle, z. B. beim Vinifol, das eine Ende nicht fest verschraubte. Es konnte dann in der oberen Einspannklemme um Bruchteile eines Millimeters hin und her gleiten. Die Verformung blieb eine Doppelbiegung⁷⁾. Beim Naturkautschukfell störte sogar nicht einmal die Riffelung, da auf Umrechnung in Absolutwerte des E-Moduls, die übrigens bei Kenntnis der Bändchenabmessungen ohne weiteres möglich ist, kein Wert gelegt wurde und nur der relative Gang mit der Frequenz interessierte. Strukturell definierte Substanzproben stellen die weichgemachten Mischungen von Polystyrol und Polyvinylazetat dar.

Insgesamt sei also auch zur Frage der Substanzen festgestellt, daß das ganze Ge-

biet zunächst rein übersichtsmäßig abgetastet werden sollte⁸⁾. Die gewonnenen Ergebnisse zeigten allerdings sehr bald, daß eine lohnende Aufgabe die Untersuchung von genau bekannten Substanzen und Mischungen sein wird. Sie läge heute schon vor, wenn nicht aus äußeren Gründen seinerzeit die Arbeiten zunächst abgebrochen werden mußten⁹⁾.

Einige Meßergebnisse

Als erstes wurde ein Bändchen von Acronal in der Apparatur untersucht und zwar bei Zimmertemperatur. Die mittlere Kurve in Abb. 3 zeigt das Ergebnis. Innerhalb des zur Verfügung stehenden Frequenzmeßbereiches ergibt sich tatsächlich eine Abnahme der elastischen Rückstellkraft vom größeren Wert bei hohen Frequenzen zu einem niedrigen bei den tiefen Frequenzen. Der Verlauf der Kurve deutet außerdem an, daß außerhalb dieses Bereiches der Elastizitätsmodul auch relativ konstanten Endwerten zustrebt.

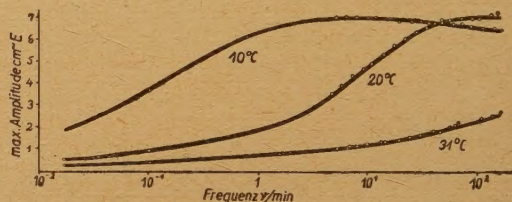


Abb. 3 Verlauf der Maximal-Amplitude, die in angemessener Näherung dem Elastizitätsmodul proportional ist, als Funktion der Frequenz. Parameter Temperatur. Material: Acronal

Das mechanische Verhalten des Acronals, seine Steifheit z. B., hängt besonders stark von der Temperatur ab, so stark, daß man es schon beim Kneten einer Probe in der Hand deutlich spürt. Es lag also nahe, die Temperatur zu variieren, und man sollte auf diese Weise erreichen, daß entweder der obere Auslauf der Kurve auf den konstanten größeren E-Wert oder der untere auf den konstanten kleineren E-Wert in den Frequenzbereich der Meßapparatur kommt, falls man die Temperatur variiert. Auch dies bestätigte der Versuch, wie sich dies bei den anderen Kurven in Abb. 3 für 10° und 31° zeigt, wenn man von gewissen Feinheiten absieht.

Als zweite Probe wurde ein Stück Mipolam, herausgeschnitten aus einem gespritzten Band, gemessen. Die dabei erhaltenen Kurven, insbesondere die zunächst bei 20° C ermittelte, zeigte einen praktisch linearen

⁸⁾ Vergl. Anmerkung ³⁾.

⁹⁾ Die Versuche können erst jetzt wieder aufgenommen werden, nachdem die Neuaufstellung der 1945 in Leipzig zerstörten Apparatur in Marburg möglich geworden ist.

⁷⁾ Vergl. Anmerkung ²⁾.

Abfall (Abb. 4a). Nur bei der höchsten Frequenz war die Umbiegung zu horizontalem Verlauf eben angedeutet. Um eine Gesamtübersicht zu bekommen, wurde nach den Erfahrungen am Acronal die Temperatur variiert. Tatsächlich konnte damit das Einbiegen an den oberen und unteren Werten in den erfassbaren Frequenzbereich hereingeholt werden. Einen Überblick über die Gesamtkurve in gewisser roher Annäherung läßt

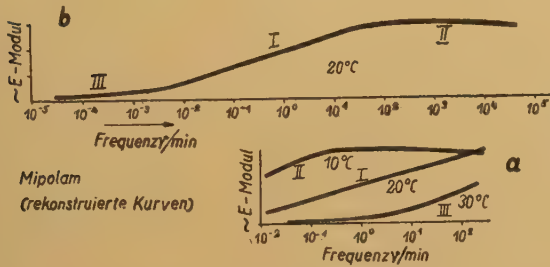


Abb. 4a Dasselbe für Mipolam

Abb. 4b Näherungsweise Zusammensetzung der drei Kurven

sich nun dadurch gewinnen, daß man diese drei Einzelkurven als Teilabschnitte betrachtet und sie in der Zeichnung zusammenfügt. Das ist in Abb. 4b geschehen. Es ergab sich also, daß hier das Relaxationsgebiet im wesentlichen erst über einen Bereich von 7—8 Dekaden überstrichen wird, während es beim Acronal auf etwa 2—3 Dekaden in der Frequenz zusammengedrückt ist.

Eine solche Zusammensetzung der Kurven hat zur Voraussetzung, daß sich der Kurventyp bei Variation der Temperatur nicht oder nicht wesentlich ändert. Diese Tatsache ist keineswegs immer erfüllt, wie schon Abb. 3 andeutet und wie sich später, insbesondere bei den Bitumenproben ergeben wird. In gewissem Rahmen ist es jedoch ein Hilfsmittel, den Meßbereich der Apparatur zu erweitern.

Die nächsten Versuche sollten nunmehr bei gummiähnlichen Substanzen zeigen, daß hier tatsächlich die erwartete Frequenzunabhängigkeit und eventuell auch weitgehende Temperaturunabhängigkeit erfüllt ist. Diese Messungen waren sozusagen eine Kontrolle auf das richtige Funktionieren der Methodik.

In der nächsten Abbildung (Abb. 5) sind Messungen an kautschukähnlichen Substanzen zusammengestellt. Ein Stück von normalem, leicht vulkanisiertem Weichgummi mit Füllstoffen, herausgeschnitten aus einem zum Schließen von Einmachgläsern verwendeten roten Gummiring, ergab völlig horizontale Kurven, deren Lage auch praktisch nicht mit der Temperatur variierte.

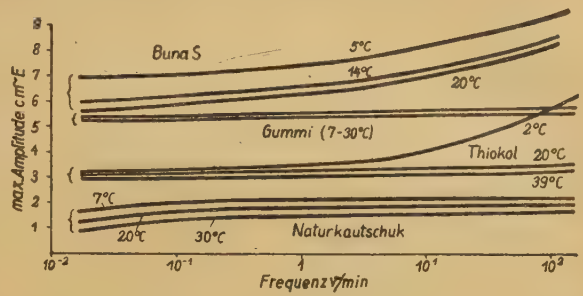


Abb. 5 Dasselbe für verschiedene gummiartige Proben

Beim Naturkautschuk liegen die einzelnen Kurven für verschiedene Temperaturen etwas auseinander, und zeigen deutlich ein Absinken nach niedrigen Frequenzen. Auch dies ist in Hinblick auf die bekannte Tatsache, daß unvulkanisierter Gummi Relaxation durch Abgleiten der molekularen Ketten zeigt, durchaus ein Ergebnis, das man erwarten konnte und das vernünftig erscheint. Das weichgummiähnliche Thiokol ergibt nun bei tiefer Temperatur für die hohen Frequenzen einen Anstieg, der auf eine gewisse Versteifung des Materials durch schnellere Beanspruchungen schon bei Temperaturen in der Nähe von 0°C hindeutet. Auch dieses Verhalten lag in Richtung der Erwartung.

Die schließlich noch zur Verfügung stehende Buna-S-Probe zeigt innerhalb des Meßbereiches einen langsamen Anstieg für sämtliche Temperaturen. Dies harmonisiert mit in der Literatur vorhandenen inzwischen veröffentlichten Messungen¹⁰⁾, wenngleich wir es seinerzeit als ein neues Resultat hinnehmen mußten.

Nach der Theorie der reinen Kautschukelastizität sollten allerdings die Kurven bei hoher Temperatur oben, die bei niedriger Temperatur jeweils unten liegen, insbesondere für Buna-S und Naturkautschuk, denn der Elastizitätsmodul soll gemäß T ansteigen. Dieser Widerspruch ist allerdings unbedenklich, da die Erfüllung dieser einfachen Gesetzmäßigkeit sich bisher nur in ganz seltenen Fällen gezeigt hat und durch Überlagerung verschiedener Effekte heute auch Gründe hierfür angegeben werden können.

So ist also die Kontrolle der Apparatur mit Substanzen von gummielastischen Charakter durchaus zufriedenstellend; im Gegenteil, sie ergab, obwohl wir für den zur Verfügung stehenden Frequenzbereich zunächst überhaupt keine Unterschiede erwartet hätten, noch eine Reihe von Feinheiten, die die

¹⁰⁾ H. Roelig und W. Heidemann, Kunststoffe 38, 125 (1948).

einzelnen Produkte bekanntermaßen charakterisieren. Damit ermutigte sie geradezu, diese Untersuchungen zunächst auf dieser apparatell primitiven Basis weiter fortzusetzen.

Die starke Verlagerung z. B. der Acronal- und Mipolamkurven mit der Temperatur läßt vermuten, daß das Dispersionsintervall statt durch Variation der Frequenz auch durch Variation der Temperatur überstrichen werden kann. Für verschiedene Meßfrequenzen sollte dann die Dispersionsstelle für die niedrige Frequenz nach tieferer Temperatur zu verschoben sein.

Die Nachprüfung dieser Überlegung an der Mipolamprobe und am Acronal ergab das erwartete Verhalten, das in Abb. 6 für das Mipolam dargestellt ist¹¹⁾.

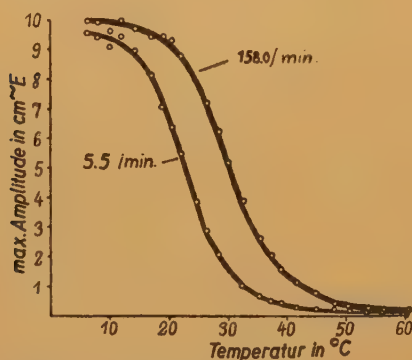


Abb. 6 Dispersion des Elastizitätsmoduls als Funktion der Temperatur, Parameter Frequenz. Material Mipolam

Zwischen diesen Temperaturdispersionskurven und den Frequenzdispersionskurven bestehen gewisse Beziehungen, von denen weiter unten noch mehr die Rede sein soll. Der s-förmige Verlauf ist oft noch deutlicher ausgeprägt als bei den Frequenzkurven. Außerdem erfordert ihre Ermittlung weit weniger Mühe als die Untersuchung der Frequenzabhängigkeit, da die Umschaltung auf zwei verschiedene Frequenzen zur Gewinnung eines Überblicks meist ausreicht¹²⁾.

Die bisher aufgezeigten Kurven lassen die Frage aufkommen, inwieweit erstens eine quantitative Behandlung des Verlaufes möglich ist und zweitens die ins Auge springende Ähnlichkeit zu der dielektrischen Dispersion mehr als eine äußere Analogie bedeutet.

¹¹⁾ Diese Kurven ähneln den in der Literatur auf andere Art gewonnenen. Siehe z. B. R. F. Clash und R. M. Berg, *Modern. Plastics* 21, 119 (1944). Turner Alfrey, *J. Mechanical Behaviour of High Polymers* (New York 1948).

¹²⁾ Das gilt in analoger Weise für die dielektrische Dispersion.

Dielektrische und elastische Dispersion

In der nächsten Abbildung (Abb. 7) ist der Verlauf der Dielektrizitätskonstante einerseits und des Elastizitätsmoduls andererseits als Funktion von Frequenz und Temperatur gegenübergestellt. Die Dielektrizitätskonstante entspricht hierbei dem reziproken Wert des Elastizitätsmoduls. Die Kurven zeigen, daß die Variation von Elastizitätsmodul und DK einander weitgehend entsprechen, zum Teil noch in den Einzelheiten, wenn man die Verläufe für ideale Fälle anzeichnet. Ideal ist hierbei für den Elastizitätsmodul in dem Sinne gemeint, daß er im kautschukelastischen Bereich proportional zur absoluten Temperatur, wie es die Kuhnsche Theorie vorschreibt, verläuft.

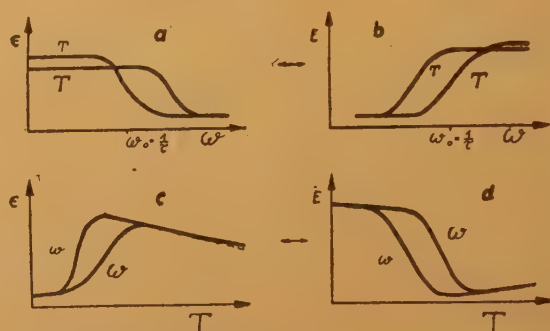


Abb. 7 Analogie zwischen dielektrischer und elastischer Dispersion (ϵ als $f(\omega)$ und $f(T)$, bzw. E als $f(\omega)$ und $f(T)$). Kleine Buchstaben (t und ω) niedrige, große Buchstaben höhere Werte von T und ω

Die dielektrische Dispersion bedeutet, daß bei einer bestimmten Temperatur oder Frequenz ein Orientierungsteil zu dem frequenz- und temperaturunabhängigen Refraktionsteil hinzu tritt, indem dort die Dipole beweglich genug werden, um sich im äußeren Feld einstellen zu können¹³⁾. Die Lage des Dispersionsintervalles hängt also von der Bewegungsfähigkeit der Dipole ab, bei kleinen Molekülen von ihrer Größe und Viskosität gemäß der Debye'schen Theorie, bei großen Molekülen vom Einsetzen der Mikro-Brown'schen Bewegung. Letztere aber ermöglicht auch das elastische Verhalten hochmolekularer Substanzen, so daß dieselbe Ursache, die der dielektrischen Dispersion zugrunde liegt, auch für die elastische Dispersion maßgebend ist. Inwieweit hierbei eventuell feinere Un-

¹³⁾ Siehe z. B. F. H. Müller, *Erg. exakt. Naturwiss.* 17, 164 (1938); H. Stäger *Werkstoffkunde der Isolierstoffe* (Berlin 1944). Kapitel von F. H. Müller, insb. S. 331 ff; insbesondere auch die Arbeiten von F. Würstlin, *Z. Elektrochem.* 48, 311 (1942); *Koll.-Z.* 110, 71 (1948).

terschiede eine Rolle spielen, soll durch spätere Experimente und Überlegungen noch geklärt werden. Die weitgehende Übereinstimmung der Lage beider Dispersionen und deren Parallelität wurde im übrigen schon durch die inzwischen erschienenen Arbeiten von H. Roelig und W. Heidemann¹⁴⁾ geklärt.

Damit ergeben sich Übertragungsmöglichkeiten der bei der dielektrischen Dispersion erheblich größeren experimentellen Erfahrung. Insbesondere muß, genau wie im dielektrischen Fall, zwischen der Erregung und der Reaktion im Dispersionsbereich eine Phasenverschiebung auftreten, so daß man einem dem dielektrischen Falle entsprechenden Verlustwinkel definieren und messen kann. Solche mechanischen Verlustwinkel¹⁵⁾ sind auch bei Substanzen möglich, die infolge ihrer Dipolosigkeit elektrisch sich nicht erfassen lassen.

Zweitens gilt jedoch, genau wie im dielektrischen Fall, die Einschränkung, daß die strenge Analyse auf das Relaxationspektrum hin nur an dem Frequenzverlauf des Elastizitätsmoduls möglich ist, während der Temperaturverlauf nur qualitative Einblicke erlauben kann.

Da jedoch die Temperaturdispersion sich, genau wie im dielektrischen Fall, meßtechnisch wesentlich einfacher ermitteln läßt, ist es wichtig, zu sehen in welchem gegenseitigen Verhältnis Temperatur- und Frequenzdispersion zueinander stehen.

Zusammenhänge zwischen Temperatur und Frequenzdispersion

Die nächste Abbildung (Abb. 8) stellt für die einfachsten Grundtypen den Zusammenhang zwischen Frequenz- und Temperaturdispersion dar¹⁶⁾. Es entsprechen die Kurven a und b und die Kurven c und d einander. Das heißt: Fallen die Kurven für zwei verschiedene Frequenzen bei der Temperaturdispersion stark auseinander, mit anderen Worten, bilden sie eine breite Schleife, dann zeigen die zugehörigen Frequenzkurven einen steilen Verlauf. Die Frequenzdispersion fällt in diesem Fall wie beim Acronal in einen Bereich von wenigen Dekaden in ω . Ist umgekehrt die Schleife im Temperatur-

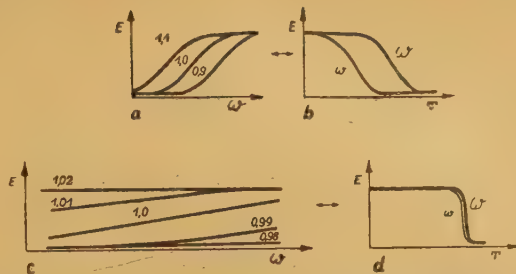


Abb. 8 Wechselseitiger Zusammenhang zwischen Temperatur- und Frequenzdispersion. Die in den Kurven a) und c) eingetragenen Zahlen ergeben ein Maß der Verlagerungsempfindlichkeit dieser Kurven auf Variation der Temperatur. 1,01 bedeutet z. B. Erniedrigung der Temperatur um 1%.

diagramm zwischen den Kurven verschiedener Frequenz sehr eng, so erstreckt sich der Dispersionsverlauf im Frequenzdiagramm über viele Dekaden, wie beim Mipolam.

Aber noch eine zweite Eigenart spiegelt sich in den Diagrammen wieder: ein weniger steiler Abfall in der Temperaturdispersionskurve bedeutet nämlich, daß sich die Dispersionsstelle in der Frequenzkurve nicht sehr stark mit der Temperatur verschiebt. Ein sehr steiler Abfall in der Temperaturkurve dagegen bedeutet, daß bei einer kleinen Temperaturänderung die Dispersionsstelle sich im Frequenzspektrum außerordentlich stark verschiebt. Ein Beispiel hierfür ist das Polystyrol. Es zeigt, wie spätere Abbildungen erweisen, eine sehr steile Temperaturdispersion, die verbunden ist mit einer großen Empfindlichkeit dafür, daß man die Frequenzdispersion gerade in dem zur Verfügung stehenden Frequenzbereich erkennen konnte. Das Bild für Polystyrol entspricht weitestgehend den Kurvenverläufen Abbildungen 8c und 8d. Der Frequenzverlauf wurde ebenfalls aufgenommen, kann jedoch, da die Kurven verloren gingen, hier nicht wiedergegeben werden.

Die Abbildung 8 enthält also zweierlei Variationen ineinandergeschachtelt, so daß sich vier Kurventypen ergeben sollten, von denen nur zwei gezeichnet wurden. Die Typen, kleine Schleifenbreite und flacher Temperaturverlauf, sowie große Schleifenbreite und steiler Temperaturverlauf, die ebenfalls beobachtet wurden, sind weggelassen.

Man kann also aus den Temperaturdiagrammen, wenn man auf Feinheiten verzichtet und die Kurven für zwei Frequenzen aufnimmt, auf den qualitativen Frequenzverlauf der elastischen Dispersion ohne weiteres schließen. Das gilt auch für keulenförmige Schleifenflächen im Temperaturdiagramm in entsprechender Weise.

In den nachfolgenden Untersuchungen wurden deshalb meist nur die Temperaturkurven erfaßt.

¹⁴⁾ Roelig, Z. VDJ 87, 347 (1943); H. Roelig u. W. Heidemann, Kunststoffe 38, 125 (1948).

¹⁵⁾ Siehe die eingangs erwähnten Arbeiten von W. Kuhn und die in Anm. ¹⁴⁾ zitierte Arbeit von Roelig und Heidemann.

¹⁶⁾ Die hier gebrachten Bemerkungen lassen sich auch auf den dielektrischen Fall übertragen.

Der theoretische Hintergrund dieser etwas komplizierteren Zusammenhänge ist der, daß bei den meisten Substanzen das Relaxationsspektrum nicht durch einen einzigen, einheitlichen Mechanismus bestimmt ist, sondern durch eine Reihe von Mechanismen oder sogar durch eine kontinuierlich verschmierte Zusammenwirkung solcher, wobei diese noch voneinander abhängen können. Nur, wenn sämtliche Relaxationsmechanismen die gleiche Aktivierungsenergie¹⁷⁾ besitzen, bleibt das Relaxationsspektrum bei variiertem Temperatur in seiner Form konstant und verschiebt sich einfach mit der Frequenz. Das bedeutet, daß man bei einer Umrechnung von Temperatur- auf Frequenzdispersion und umgekehrt die Aktivierungsenergien der maßgebenden Mechanismengruppen kennen sollte. Wir werden auf ein spezielles Beispiel sogleich noch zurückkommen. Die allgemeinen Überlegungen sollen in einer späteren Arbeit dargestellt werden.

Mathematische Analyse, Relaxationsspektrum

Die erhaltenen Kurven lassen sich weitgehend auch mathematisch analysieren. Hierbei tritt die Parallele zum Formalismus beim dielektrischen Verhalten besonders deutlich zutage. An sich ist ja der Verlauf für die Frequenzabhängigkeit bei allen in der Natur auftretenden Relaxationserscheinungen der gleiche, vorausgesetzt, daß man die einander analogen Größen betrachtet. Man kann ihn kinetisch¹⁸⁾ oder auf Grund der Meixnerschen Thermodynamik für irreversible Prozesse thermodynamisch¹⁹⁾ ableiten. Diese Ableitungen, die meist von einer Vorstellung über einen speziellen Mechanismus aus gegeben worden sind, sind noch kein Beweis für das Vorliegen gerade dieses Mechanismus. Das typischste Beispiel hierfür ist, daß die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante allein nicht zu entscheiden gestattet, ob ein Debyescher Dipolmechanismus oder ein Carl W. Wagnerscher Mechanismus vorliegt²⁰⁾. Was man sagen kann ist folgendes: Bei einem einheitlichen Relaxationsmechanismus mit einer einzigen

Relaxationszeit kommt eine bestimmte Frequenzabhängigkeit zustande. Ist die gemessene Frequenzkurve anders, so gestattet sie eine Analyse derart, daß sie aus Kurven des Grundmechanismus zusammengesetzt werden kann. Man erhält dann entweder ein Relaxationsspektrum mit einer diskreten Verteilung von einzelnen Relaxationsmechanismen oder auch solche mit einer kontinuierlichen Verteilung. Meist ergeben sich gruppenweise Häufungen. Die Zuweisung dieser einzelnen Gruppen zu ganz bestimmten Mechanismen ist dann eine Frage weiterer molekulartheoretischer Diskussionen über Beweglichkeit und Zusammenlagerung der Moleküle bzw. Molekülteile.

Für den elastischen Fall geht man am einfachsten von der Maxwell'schen Differentialgleichung²¹⁾ aus:

$$\frac{d\sigma}{dt} = G \frac{d\gamma}{dt} - \frac{\sigma}{t}; \quad (1)$$

σ = Scherspannung, G = Torsionsmodul, γ = Scherwinkel, t = Zeit.

Diese wird für den Fall einer periodischen Verformung $\gamma = \gamma_0 \cos \omega t$ gelöst. Man erhält dann entweder die Verläufe der in Phase befindlichen Amplitude und der um 90° verschobenen Amplitude oder auch kombiniert aus beiden den Verlauf der maximalen Amplitude als Funktion der Frequenz²²⁾:

$$\sigma_{(\omega)max} = G_0 \gamma_0 \frac{\omega \tau}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}; \quad (2)$$

τ = Relaxationszeit.

Die Bedeutung der ersten beiden Werte ist physikalisch klarer. Sie entsprechen dem Elastizitätsmodul und der Viskosität^{22a)}. Für die weitere Diskussion wird jedoch die Formel 2 verwendet, da die gebrauchte Apparatur nur diesen Wert zu bestimmen gestattete. Die Proportionalität des Elastizitätsmoduls zu der gemessenen Amplitude, wie sie in die Abbildungen eingezeichnet wurde, ist also nur in einer gewissen Näherung erfüllt.

Wenn nun die gemessene Frequenzkurve in ihrer Abhängigkeit von ω nicht der Formel 2 entspricht, so muß sie durch die folgende Integralgleichung dargestellt werden:

$$\frac{\sigma_{(\omega)}}{\gamma_0} = G_{(\omega)} = \int_0^\infty \frac{dG(\tau)}{d\tau} \frac{\omega \tau}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} d\tau$$

²¹⁾ C. Maxwell, Philos. Mag. (IV) 35, 134 (1867).

²²⁾ Ähnliche Rechnungen schon bei E. Jenckel, siehe Anm. 2).

^{22a)} 1. Anm. 1).

¹⁷⁾ Die Ermittlung solcher Aktivierungswärmen aus der Verschiebung der Relaxationsstelle mit der Temperatur bei Alexandrow und Lazurkin, siehe B. J. Brajnikow, Plastics 8, 44 (1944).

¹⁸⁾ Siehe R. de L. Kronig, Physik. Z. 39, 823 (1938).

¹⁹⁾ J. Meixner, demnächst.

²⁰⁾ F. H. Müller, Erg. exakt. Naturwiss. I. c. insbes. S. 177.

Die Lösung dieser Integralgleichung nach

$$\varphi(\tau) = \frac{\partial G(\tau)}{\partial \tau}$$

ergibt dann unmittelbar das Relaxationspektrum, also die Verteilung der Mechanismen-Anteile mit gewissen Grundelastizitätsmoduln und Relaxationszeiten. Sie kann näherungsweise oder nach einem mathematischen Umkehrverfahren (bei geeigneter Wahl einer Elementarlösung)²³⁾ oder mittels besonderer optischer Verfahren²⁴⁾ erfolgen. Der Frequenzverlauf muß hierzu in einem möglichst großen Frequenzbereich bekannt sein, damit Korrekturen durch die Unsicherheit der Endstücke keine Rolle spielen. Außerdem ist eine sehr hohe Meßgenauigkeit notwendig, weshalb von einer derart strengen Auswertung in den folgenden Beispielen noch abgesehen wurde. Eine Bedingung jedoch kann man leicht nachprüfen: Der Verlauf der Frequenz darf nie steiler werden als der Elementarlösung 2 entspricht. Bei den Temperaturkurven dagegen kann, wie wir gesehen haben, eine beliebig steile Stufe auftreten. Tatsächlich wurde in dem umfangreichen Material nie eine dieser Forderung widersprechende Kurve ermittelt²⁵⁾.

Messungen an Bitumenproben und ähnlichen Substanzen

Im folgenden sollen nun die bisher durchgeführten Messungen in ihren wesentlichen Ergebnissen dargelegt werden und zwar als erstes diejenigen an nicht ausgesprochen makromolekularen Stoffen (Kunststoffen).

Für plastisches Verhalten bilden ja Substanzen wie z. B. Teer und Asphalt besonders charakteristische Beispiele. Ein Stück Teer, sich selbst überlassen, fließt wie eine hochviskose Flüssigkeit. Bei einer plötzlichen Verformung dagegen, z. B. gegenüber einer Schlagbeanspruchung, verhält es sich wie ein fester Körper, ein Glas, und springt mit muscheligen Bruch. Es war also naheliegend,

²³⁾ Für den elektrischen Fall R. M. Fuoss u. J. S. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc. 63, 385 (1941).

²⁴⁾ Vergl. Chr. Schmelzer, demnächst.

²⁵⁾ Relaxationsspektren lassen sich auch aus Abklingvorgängen ermitteln. Siehe E. Jenckel und H. Fehles, J. Makrom. Chem. 1, 203 (1943), ferner W. Brenschede, Kolloid-Z. 104, 1 (1943) usw. Die Würdigung der verschiedenen Verfahren gegeneinander in Arbeit Anm. 2). Der Vorschlag periodische Verformungen zu verwenden wurde schon 1941 bei F. H. Müller, Kolloid-Z. 95, 317 (1941), gemacht. Weitere Messungen auf diesem Gebiet z. B. Brajnikoff, I. c. und H. S. Sack, Amer. Phys. Soc. New York 1947.

derartige Stoffe in die hier beschriebenen Versuche einzubeziehen. Die Abbildungen 9 und 10 stellen Messungen an verschiedenen Bitumenproben dar. Insgesamt wurden mindestens sechs solcher verschiedener Proben mit unterschiedlicher Vorbehandlung untersucht²⁶⁾. Die erhaltenen Kurven zeigten in allen Fällen typische Unterschiede, von denen die in den beiden Abbildungen dargestellten besonders charakteristische Beispiele sind.

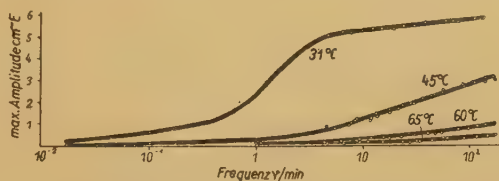


Abb. 9 Frequenzdispersion für mexikanisches Hochvakuum-Bitumen (E. P. 60/65°C)

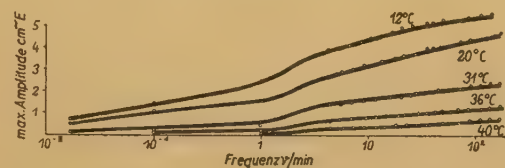


Abb. 10 Frequenzdispersion für mexikanisches Bitumen (E. P. ∞ 40°C)

Die Kurve für 31° in Abb. 9 entspricht fast genau dem theoretischen Verlauf bei Vorliegen eines einzelnen Relaxationsmechanismus. Bei höheren Temperaturen scheint eine Verschmierung dieses Mechanismus einzutreten.

Das nicht im Hochvakuum gereinigte Bitumen verhält sich dagegen ganz anders. Zwar liegt eine besondere Stufe an einer Stelle wiederum vor, doch deuten die aufsteigenden Äste vor und hinter dieser Stufe an, daß weitere Relaxationsmechanismen hinzutreten. Die Tatsache, daß die Lage dieser ausgeprägteren Stufe besonders wenig mit der Temperatur variiert, zeigt zugleich, daß ihr eine relativ hohe Aktivierungsenergie zukommt, während die seitlichen Schwänze wesentlich geringere Aktivierungsenergie haben. Würde man die Kurven von Abb. 10 auf das Relaxationsspektrum analysieren, so wäre zu erwarten, daß sich dieses mit der Temperatur in solcher Gestalt ändert, daß ein bestimmter Mechanismus an einer Stelle mit relativ konstanter Höhe erhält, während die beiden Seitenschwänze sich mit steigender Temperatur verbreitern und flacher werden. In der Abb. 9 dagegen würde das Relaxa-

²⁶⁾ Die Proben stellte H. Walther-Schkeuditz in dankenswerter Weise zur Verfügung. Weitere Zusammenarbeit war geplant.

tionsspektrum mit steigender Temperatur zu kürzeren Relaxationszeiten rücken dergestalt, daß bei 31° im wesentlichen eine einzige Relaxationszeit vorhanden ist und diese mit steigender Temperatur sich verschmiert. Die Bitumenproben sind also ein Beispiel dafür, daß sich die Relaxationspektren mit der Temperatur in charakteristischer Weise auch ihrer Gestalt nach ändern²⁷⁾ 28).

Insgesamt zeigen diese beiden Kurvenscharen, daß man die elastische Dispersion als Analysenmethode einsetzen könnte. Der Plan, Zusammenhänge zwischen technischer Brauchbarkeit und der Gestalt der Dispersionskurven aufzustellen, mußte in seiner Ausführung auf spätere Zeit verschoben werden.

Genau so wie hier bei den Bitumenmassen typische Unterschiede in den Kurven auftreten, vermuteten wir Unterschiede im Verhalten der beiden im Laboratoriumsbetrieb oft verwendeten Kittmassen Siegellack und Picëin. Sie waren auch an den leider verloren gegangenen Kurven zu erkennen. Das gleiche ließ sich für Substanzen wie Klebwachs und an verschiedenen Arten von Radiergummimassen feststellen.

Die Tatsache, daß die Erweichungspunkte zunächst keine unmittelbare Beziehung zu dem Kurvenverlauf aufzuweisen scheinen, zeigt, daß sich offensichtlich hier die relative physikalische Undefiniertheit dieser Größe widerspiegelt. Der Erweichungspunkt stellt irgendeinen Summeneffekt, allerdings bei konstanten Meßbedingungen, dar. Er ist also wenig geeignet, exakte Aussagen und Zusammenhänge zum Aufbau der Materialien zu gestatten.

Messungen an makromolekularen Substanzen

Die nächste Abb. 11 zeigt Messungen an verschiedenen Kunststoffen, und zwar solche mit wesentlich einheitlichem chemischen Bau. Betrachten wir zunächst die Kurven für Plexiglas und Acronal. Beiden gemeinsam ist die große Schleifenbreite, die auf einen relativ einheitlichen Relaxationsmechanismus hinweist. Völlig verschieden dagegen ist die Temperaturlage der Dispersion. Beide Substanzen sind Acrylsäurederivate, die sich in ihrem Erweichungsintervall unterscheiden. Das Acronal enthält Gruppen, die eine innere Weichma-

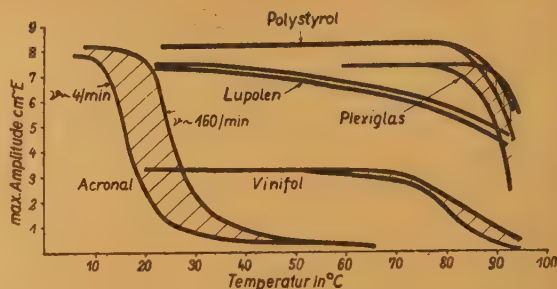


Abb. 11 Temperaturdispersion für verschiedene makromolekulare Substanzen

chung verursachen, d. h. die Mikro-Brownsche Bewegung schon bei erheblich geringeren Temperaturen zustande kommen lassen. Das Polystyrol dagegen zeigt eine sehr schmale Schleife und deutet damit die schon früher erwähnte starke Verschmierung im Frequenzspektrum und damit im Relaxationspektrum an. Der Erweichungspunkt liegt ähnlich wie beim Plexiglas.

Einen völlig anderen Charakter besitzt das Lupolen H (Polyäthylen). Zwar ist bei ihm auch die Schleifenbreite gering und damit das Erweichungsintervall eng. Außerdem aber ist gegenüber dem Polystyrol im Temperaturdiagramm der Abfall des Elastizitätsmoduls über ein großes Temperaturintervall ausgedehnt. In den mechanischen Eigenschaften unterscheiden sich Lupolen H und beispielsweise Plexiglas-Polystyrol dadurch, daß die letzteren einen mehr glasartigen Habitus, das erstere dagegen einen hornartigen Charakter besitzen. Die physikalischen Unterschiede bestehen darin, daß das Lupolen einen teilweise kristallinen Aufbau mit einem wahrscheinlich auch mit der Temperatur variierenden kristallinen Anteil besitzt, während die beiden anderen Substanzen völlig amorphe Lagerung der Moleküle zeigen.

Das Vinifol hat einen zwischen beiden Typen liegenden Kurvenverlauf. Es besteht aus nachchloriertem Polyvinylchlorid.

Aus diesen typischen Kurven, ausgewählt aus der Gesamtheit des Gemessenen, wird ersichtlich, daß man auch auf die Struktur von hochmolekularen Substanzen gewisse Schlüsse aus der Untersuchung der mechanischen Dispersion ziehen kann.

Weichmachung

In besonders starker Weise werden die elastischen Eigenschaften hochpolymerer Substanzen durch den Zusatz von Weichmachern geändert. In der Abb. 11 stellte das Paar Acronal-Plexiglas ein Beispiel für die innere Weichmachung dar, bei der die Herabsetzung des Erweichungspunktes durch Einbau geeigneter Atomgruppen oder Ein-

²⁷⁾ Über allgemeine Diskussion von Relaxationsspektren als Funktion der Temperatur, in dieser Zeitschrift demnächst.

²⁸⁾ Das Acronal zeigt neben einer ausgeprägten fast einheitlichen Relaxationszeitgruppe eine zweite schwächere, bei langsamen Frequenzen.

polymerisation anderer monomerer Reste erfolgt.

Es war zweifellos interessant festzustellen, in welcher Weise die elastische Dispersion auf die äußere Weichmachung reagiert, die durch Zumischung niedermolekularer Substanzen zu den Hochpolymeren erfolgt.

Abb. 12 bis 14 stellen einige Vorversuche dar. Während das reine Oppanol bei etwa 8° C schon eine Dispersion innerhalb des Meßbereiches unserer Apparatur zeigt, wird diese durch Zumischung von etwa 20% Lupolen N unterdrückt.

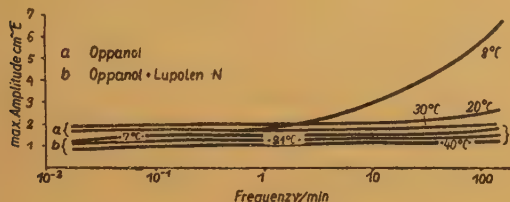


Abb. 12 Frequenzdispersion für Oppanol und Oppanol-Lupolen N-Gemisch

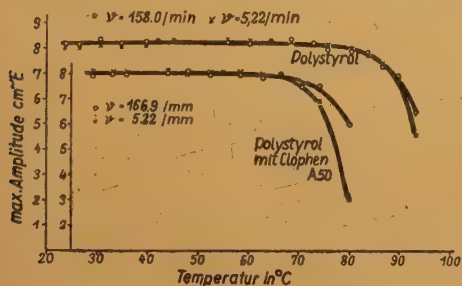


Abb. 13 Temperaturdispersion für Polystyrol und Polystyrol-Chlophen A 50

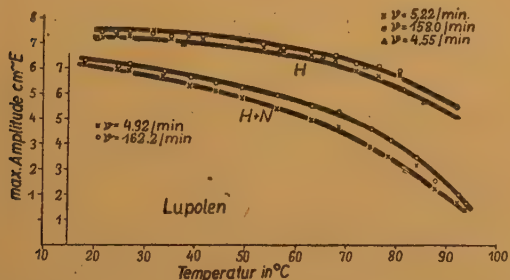


Abb. 14 Temperaturdispersion für Lupolen H (hochpolymer) und Lupolen H+N-Gemisch (N=niederpolymer, Lupolen=Polyäthylen).

Bei Polystyrol ergibt sich durch eine Zumischung von 25% Chlophen A 50 eine Erniedrigung des Erweichungsintervalles um etwa 15° C. Gleichzeitig wird die Schleife zwischen den Kurven verschiedener Frequenz wesentlich breiter, was auf eine Konzentrierung des verschmierten Relaxationsspektrums des reinen Polystyrols hindeutet.

Auch bei Lupolen H ergibt sich durch Zumischung von niederpolymerem Lupolen N außer einer Verschiebung des Erweichungs-

intervalles nach tieferer Temperatur eine geringe Verbreiterung der Schleife (Abb. 14).

In Abb. 15 sind die Ergebnisse an einer Serie von mit Butylphthalat weichgemachtem Polystyrol²⁹⁾ eingetragen. Mit steigendem Weichmachergehalt verschiebt sich naturgemäß wiederum das Erweichungsintervall nach tieferen Temperaturen. Dabei fällt auf, daß die Verschiebung zwischen 30 und 40% Zusatz ausgeprägter zu sein scheint als die von 20 auf 30 bzw. 10 auf 20%. Wenn diese Befunde sich an späteren über diese Messungen hinausgehenden Versuche bestätigen

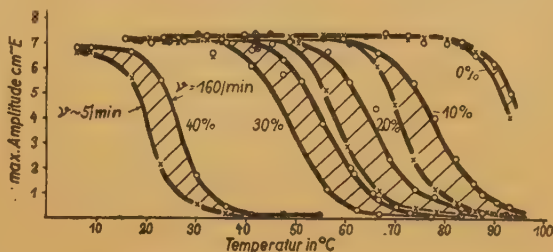


Abb. 15 Änderung der Temperaturdispersion von Polystyrol durch Weichmachung mit Butylphthalat. Konzentration in Gewichtsprozenten

sollten, dann ergibt sich vielleicht auch von hier aus eine Möglichkeit zu erkennen, von welcher Konzentration an nicht mehr sämtliche Weichmacher durch die Makromoleküle solvatisiert werden können³⁰⁾. Wesentlich deutlicher und eindeutiger ausgeprägt ist wiederum der Effekt der Veränderung von Form und Breite der Schleife. Das Breiterwerden bedeutet — wie auch aus Frequenzdiagrammen, die leider verloren gingen, sich bestätigen ließ — eine Konzentrierung des Relaxationsspektrums. Der Relaxationsmechanismus wird in Richtung auf eine einheitliche Relaxationszeit vereinfacht. Aus der genauen Betrachtung ergibt sich ferner, daß der zunächst steilere Abfall mit steigendem Weichmachergehalt etwas flacher wird, bei sehr hohem Weichmachergehalt jedoch wiederum steiler. Dies unterstützt den zuerst erwähnten Schluß, daß bei höchstem Weichmachergehalt nicht mehr sämtliche Weichmacher solvatisiert sind. Es bedeutet nämlich, daß sich zunächst das Erweichungsintervall verbreitert, bei höchstem Weichmachergehalt jedoch wieder schmaler wird. Der reine Weichmacher — als niederpolymerer Substanz — würde ein sehr enges Erweichungsintervall, vielleicht einen definier-

²⁹⁾ Diese Substanzserien wurden von W. Scheele-Hannover seinerzeit in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

³⁰⁾ Vergl. F. Würstlin, Kolloid-Z. 113, 18 (1949).

ten Schmelzpunkt besitzen³¹⁾. Werden Bereiche von reinem, nicht solvatisiertem Weichmacher in erheblichem Maße eingelagert, dann ist diese Verengung des Erweichungsintervalles zu verstehen. Die Änderung der Gestalt der Schleife soll später, bei Vorliegen weiteren Materials, diskutiert werden.

Die nächste Abb. 16 mit Polyvinylazetat und Amylphthalat³²⁾ bestätigt im wesentlichen

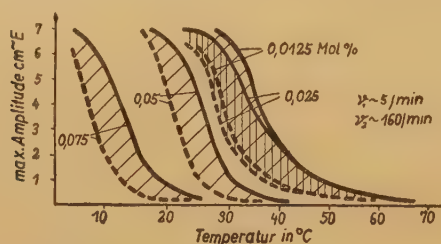


Abb. 16 Weichmacherwirkung von Amylphthalat auf Polyvinylazetat
Konzentration in Mol-%

diese Ergebnisse. Die Kurve für die reine Substanz konnte hier leider nicht eingezeichnet werden, weil uns reines Polyvinylazetat der zu den Mischungen verwendeten Art nicht mitgeliefert worden war und die Polyvinylazetate in ihrem Erweichungsintervall erheblich schwanken³³⁾. Bei Polystyrol konnte unbedenklich die von uns gemessene Probe zur Ergänzung der Kurven verwendet werden.

Im nächsten Diagramm (Abb. 17) wurde nicht die Konzentration sondern die Art des Weichmachers³⁴⁾ variiert und durch Angabe

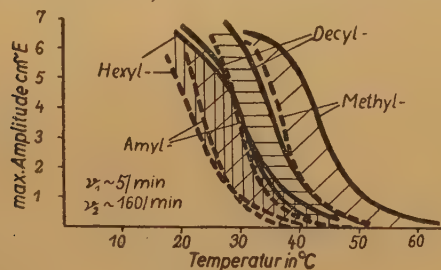


Abb. 17 Chemisch verschiedene Weichmacher bei gleicher molekularer Konzentration (0,05 Mol-%) Polyvinylacetat B 60. Weichmacher Methyl-, Amyl-, Hexyl-, Decyl-Phthalat

der Weichmacherkonzentration in Mol-% dafür gesorgt, daß jeweils Mischungen mit gleicher Molekülkonzentration verglichen wurden. Man erkennt, daß eine mittlere Kettenlänge des aliphatischen Restes besonders große weichmachende Effekte erzeugt.

³¹⁾ Reine Substanzen würden eine Stufe mit scharfen Ecken zeigen.

³²⁾ Siehe Anm. 29).

³³⁾ Die seinerzeitige Lage erlaubte nicht die nachträgliche Anforderung des reinen Polyvinylacetats aus Hannover.

³⁴⁾ Siehe Anm. 29).

In Abb. 18 ist gezeigt, daß auch die Quellung durch Wasser sich wie eine Weichmachung auswirkt. Die Untersuchung von Acronal im Wasserbad ergab, daß die Kurven bei steigender und fallender Temperatur nicht mehr zusammenfallen, wie es bei Substanzen, die kein Wasser aufnehmen, und bei Acronal in einem nichtquellenden Medium der Fall war. Wasser kann man trotzdem natürlich nicht unter die Weichmacher zählen, weil bei diesen als Bedingung vorgeschrieben ist, daß die Weichmachersubstanz fest am makromolekularen Stoff haften soll und sich möglichst nicht verflüchtigen darf.

Überhaupt sind die Bedingungen, die bei der Weichmachung gestellt sind, ziemlich weitgehend: nicht nur, daß sich der Weichmacher nicht verflüchtigen oder herauslösen lassen soll, er soll eine Erniedrigung des Erweichungsintervalles bedingen, ohne die Haftstellen des makromolekularen Netzes zu lösen. Er soll also der Substanz hochelastischen Charakter verleihen, ohne daß sie deshalb mechanische Relaxation, kalten Fluß z. B. zeigt³⁵⁾. Bei Aufnahme der Frequenzdiagramme zu sehr langsamen Frequenzen könnte man das Zutreffen dieser zweiten wichtigen Bedingung ebenfalls aus dieser Art mechanischer Messungen erkennen.

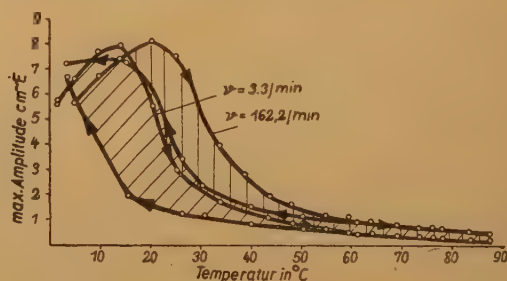


Abb. 18 Effekt der Quellung durch Wasser auf Acronal auf die Temperaturdispersion (bei auf- und absteigender Temperatur)

Es ergibt sich damit die Möglichkeit, die Weichmachung in einer sehr weitgehenden Weise zu verfolgen. Das ist an sich nicht verwunderlich, weil aus diesen Messungen letzten Endes quantitativ die Veränderungen des Relaxationsspektrums durch den Zusatz bestimmt werden und andererseits das gesamte mechanische Verhalten jeder Substanz durch dieses Relaxationsspektrum eindeutig gegenüber jeder mechanischen Beanspruchung und Verformung gegeben ist.

³⁵⁾ Aus persönlichen Diskussionen über das Problem der Weichmachung mit K. Wolf-Ludwigshafen.

Die Wirkung von Füllstoffen

Abb. 19 zeigt nochmals neben der früher schon gebrachten Mipolamprobe Messungen an einigen weiteren Proben, die gerade zugänglich waren. Die Probe 2 stimmt in ihren mechanischen Eigenschaften weitgehend mit

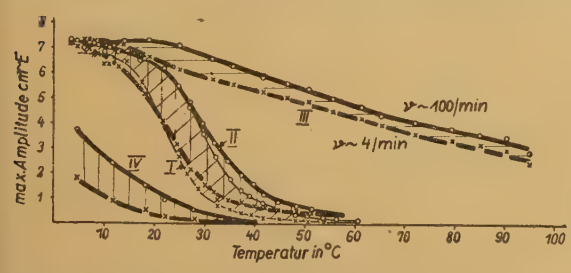


Abb. 19 Verschiedene Mipolam I) Dieselbe Probe wie bei Abb. 4 und 6. II) Ähnliche Probe, III) mit erheblichem Füllstoffgehalt, IV) besonders kältebeständig

1 überein, während die Probe 4 ein wesentlich niedrigeres Erweichungsintervall besitzt und damit eine größere Kältebeständigkeit zeigt. Die Probe 3 enthielt einen erheblichen Anteil an Füllstoffen. Man erkennt, daß ihr Diagramm ziemlich stark dem des Lupolens ähnelt. Das Erweichungsintervall ist sehr breit geworden. Offenbar wirken sich die Füllstoffpartikel ähnlich aus wie das Vorhandensein von kristallinen Bereichen. Hier würden systematische Versuche interessieren, inwieweit die Gestalt, bei anisodiametrischer Gestalt die Orientierung, und die Aktivität der Füllstoffe charakteristische Unterschiede in den Kurven bedingen würden.

Besondere Effekte

Nicht in allen Fällen müssen sich die mit steigender Temperatur aufgenommenen Diagramme mit denen bei fallender Temperatur decken, und zwar auch dann, wenn keinerlei Quellungserscheinungen eine Rolle spielen. Dies ist der Fall bei Substanzen, die sogen. hochpolymere Thixotropie zeigen³⁶⁾. Es ist

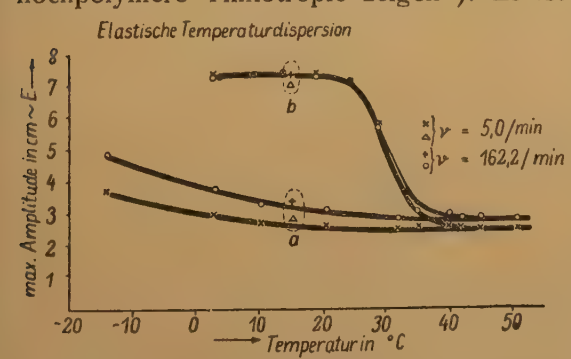


Abb. 20 I-Gummi bei auf- und absteigender Temperatur (Polyester mit Isocyanat vernetzt) Werte a) unmittelbar nach Wiedererwärmung auf Zimmertemperatur gemessen, Werte b) zwei Tage später gemessen

eine echte zeitliche Temperaturhysterese vorhanden. Abb. 20 gibt davon ein Beispiel. Es handelt sich um eine Substanzprobe, die diese Thixotropieerscheinung in besonders ausgeprägtem Maße zeigte³⁷⁾. Geht man unmittelbar nach der Messung, bei der bis -15° abgekühlt wurde, auf die Raumtemperatur zurück, so erhält man die beiden Punkte a, die fast noch genau auf der absteigenden Kurve liegen. Erst zwei Tage später ergeben sich die Meßpunkte b, die wieder die alte Steifheit andeuten. Es handelt sich bei diesen Substanzen, wie durch röntgenographische Untersuchungen festgestellt werden konnte, um das Aufschmelzen der kristallinen Bereiche und eine verzögerte, erhebliche Zeit beanspruchende Rekristallisation.

In der letzten Abbildung (Abb. 21) ist der Messung mit Doppelbiegung noch einmal die Messung gegenübergestellt, bei der tordierende Verformung angewendet wurde. Die

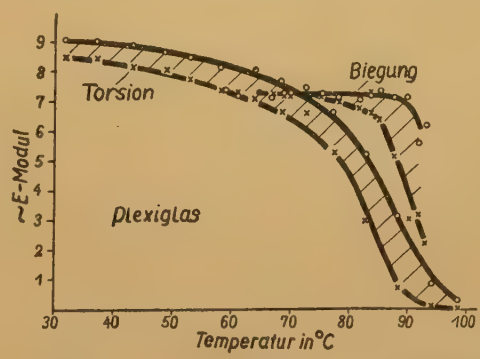


Abb. 21 Vergleich der Temperaturdispersion für Biegungs- und Torsionsverformung

hierbei zu erwartende Verschmierung und gleichzeitige Erniedrigung des Erweichungsintervalles ist deutlich erkennbar, so daß die Überlegenheit der Anwendung der Doppelbiegung für die mechanischen Dispersionsuntersuchungen bestätigt ist. Weiter soll auf die ziemlich ausgedehnten Versuche auch mit Torsion, bei der insbesondere auch die Abhängigkeit von der Amplitude geprüft wurde, hier nicht eingegangen werden.

Zusammenfassung

Die hier wiedergegebenen Resultate zeigen also, daß Messungen der elastischen Dispersion offenbar besonders gut geeignet sind, das mechanische Verhalten im elastisch-plastischen Bereich zu erfassen. Die Verformung der Meßprobe muß hierbei so gewählt werden, daß eine möglichst der einfachen Scherung

³⁶⁾ F. H. Müller, Kolloid-Z. 112, 1 (1949).

³⁷⁾ Für die Überlassung von I-Gummiprobe danke ich Herrn Dr. H. Pinten-Troisdorf.

entsprechende Deformation mit möglichst konstanter Scherungsgeschwindigkeit über die gesamte Probe Verwendung findet. Die Doppelbiegung erlaubt offenbar, mit dem geringsten experimentellen Aufwand diese Bedingung zu erfüllen. Apparatur und Frequenzbereich wurden zunächst so gewählt, daß der Aufwand bei Gewinnung einer vorläufigen Übersicht so einfach wie möglich war.

Auch bei der Wahl der Meßproben wurde zunächst auf alle gerade greifbaren Substanzen mit plastischem Verhalten zurückgegriffen, ohne Rücksicht darauf, ob ihre Zusammensetzung definiert war oder nicht.

Eine Bitumenprobe und das Acronal zeigten fast genau den theoretisch als Lösung der Maxwell'schen Differentialgleichung ermittelbaren Frequenzverlauf; aber auch verschiedene kautschukartige Substanzen ergaben schon charakteristische Unterschiede, obwohl man in erster Näherung innerhalb des untersuchten Frequenzbereiches konstanten E-Modul erwartet hätte.

Zu der dielektrischen Dispersion bestehen enge Beziehungen, und auch zwischen Temperatur- und Frequenzdispersion läßt sich ein „Übersetzungsschlüssel“ angeben. Aus Frequenzkurven, die anders als die Lösung der Maxwell'schen Differentialgleichung bei Vorliegen eines einzigen Relaxationsmechanismus mit einheitlicher Relaxationszeit verlaufen, ergibt sich durch mathematische Analyse das Relaxations-

zeitspektrum der Substanz, dessen Kenntnis das Verhalten gegenüber einer beliebigen mechanischen Beanspruchung voraussagen läßt. Messungen an Bitumenproben und Wachsen erlauben offensichtlich Aussagen über ihre technische Anwendbarkeit. Messungen an makromolekularen Substanzen ergeben offensichtlich Zusammenhänge mit der molekularen Struktur, der Lagerung der Kettenmoleküle usw. Messungen an weichgemachten Substanzen ergeben weitgehende Einblicke in den Mechanismus der Weichmachung, wobei besonders auffällig die Vereinheitlichung des Relaxationsmechanismus durch den Weichmacher gezeigt wird. Die Wirkung von Füllstoffen scheint der Auswirkung kristalliner Bereiche zu ähneln. Schließlich sind auch Sondererscheinungen wie die hochmolekulare Thixotropie erkennbar.

Die Untersuchungen über die elastische Dispersion erweisen sich damit als eine neue sehr weitgehende Methode, über das mechanische Verhalten beliebiger Substanzen, sowohl aus der Gruppe der Kunststoffe wie aus der der Wachse, Kitten und Asphalte, weitgehende Einblicke zu gewinnen.

Für die sorgfältige Durchführung der Messungen danke ich Frl. Elfriede Heye und Frau Ingeborg Sebening, beide Leipzig.

Aus dem Institut für Ernährung und Verpflegungswissenschaft Berlin-Dahlem

Über das Grenzflächenverhalten homologer Fettsäuren und Paraffine

Von Werner Wachs, Hans Umstätter und Josef Reitstötter

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 3. August 1949)

I. Theoretischer Teil

Alternierendes Verhalten homologer Fettsäuren

Beobachtungen bei Untersuchungen über die Paraffinoxidation ließen u. a. auf die Möglichkeit einer katalytischen Lenkung der Reaktion schließen. Eingehendere Versuche mit dem Ziele, eine künstliche Vermehrung der Ausbeute an bestimmten geradzahligen Fettsäuren zu erreichen, erschienen nicht ohne Aussicht auf Erfolg.

Es sollten daher die Eigenschaften untersucht werden, die eine Vertiefung unserer Kenntnisse über den Mechanismus der selektiven Katalyse ermöglichen. Wir versuchten daher, diese Eigenschaften mit dem

alternierenden Verhalten der homologen Fettsäuren und Paraffine in Beziehung zu bringen. Auffallend ist dabei, daß besonders die Natur, die vorwiegend höhermolekulare Verbindungen aufbaut, eine Selektivität erreicht, die die Forschung an diesen Verbindungen bisher vergeblich zu verwirklichen versuchte. Bekannt ist, daß gerade auf dem Gebiete der Hochpolymeren die Gemische mit steigendem Molekulargewicht immer polymerer werden. Dies ist verständlich, da die alternierenden Eigenschaften z. B. beim Schmelzpunkt, bei der Schmelzwärme und dergleichen mit dem Molekulargewicht immer mehr abnehmen, wie die Kurven 1—3 zeigen:

Um so erstaunlicher war die Beobachtung

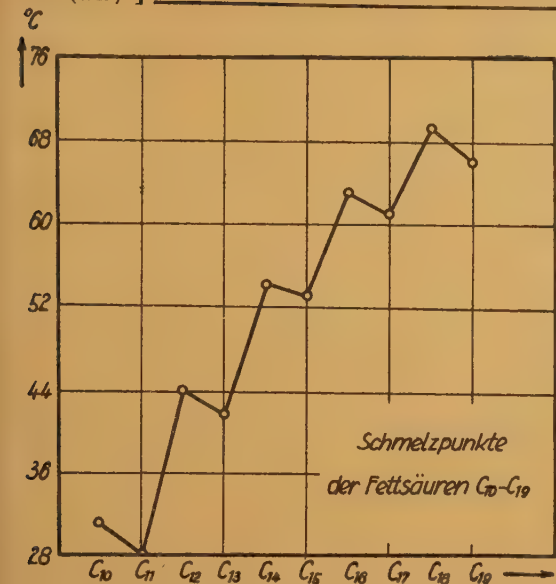


Abb. 1 Schmelzpunkte als Funktion der C-Atomzahl bei Fettsäuren

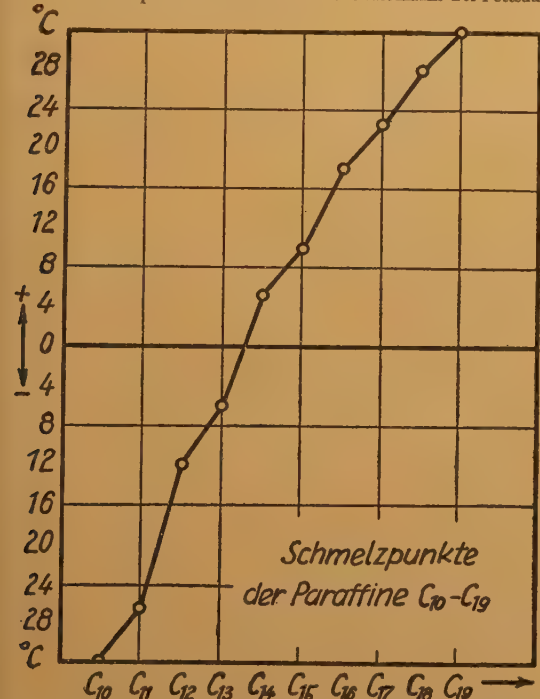


Abb. 2 Schmelzpunkte als Funktion der C-Atomzahl bei Paraffinen

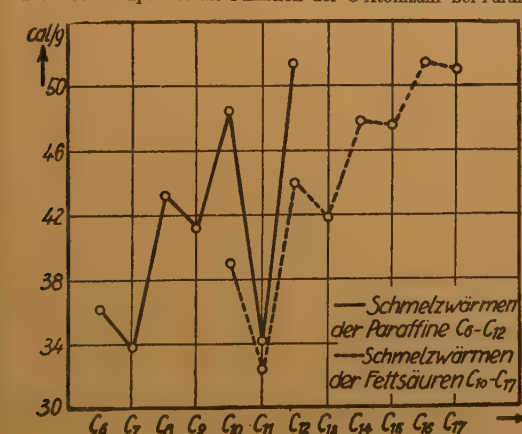


Abb. 3 Schmelzwärmen als Funktion der C-Atomzahl bei Fettsäuren und bei Paraffinen

amerikanischer Autoren¹⁾, daß die Gitterkonstanten der Fettsäuren mit steigendem Molekulargewicht das umgekehrte Verhalten zeigten.

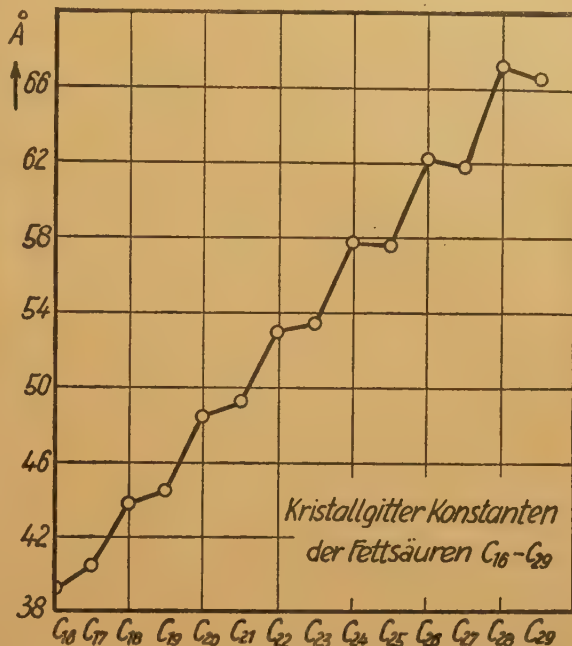


Abb. 4 Gitterkonstanten als Funktion der C-Atomzahl bei Fettsäuren

Diese Beobachtung ließ vermuten, daß die Aktivierungsenergien der Fettsäuren und Paraffine mit steigendem Molekulargewicht stärker alternieren und daher die Voraussetzungen für eine selektive Lenkung irgendeiner Reaktion tatsächlich günstiger liegen, als an sich zu erwarten wäre, wenn man zu höhermolekularen Gliedern der Reihe übergeht.

Die Wirksamkeit des Katalysators kann etwa so gedacht werden, daß er die Aktivierungsenergie herabsetzt. Eine Selektivität dieser Wirksamkeit kann nur dann verstanden werden, wenn man annimmt, daß die Bindungskräfte im Molekül und die Trägheitskräfte der Moleküle bestimmte Eigenfrequenzen bedingen, auf die jeweils ein bestimmter Katalysator abgestimmt werden kann. Je stärker die Bindungskräfte alternieren, um so stärker müßten dann auch die Frequenzen alternieren. Durch diese größere Verstimmmöglichkeit wäre dann eine selektive Wirkung einigermaßen verständlich.

Da die Katalyse mittels nichtflüchtiger Substanzen im wesentlichen heterogene Katalyse ist und daher über die Grenzphasen erfolgt,

¹⁾ Piper, H., Francis, F., J. Amer. chem. Soc. 66, 577 (1939).

war es von Interesse, etwas über die Grenzphasenspannung zu erfahren.

Oberflächenspannungsmessungen im Bereiche höhermolekularer homologer Fettsäuren waren uns aus der Literatur nicht bekannt und mußten daher an teils durch Reinigung, teils durch Synthese hergestellten Präparaten gemessen und die Messmethodik hierzu besonders entwickelt werden; ihre theoretischen Grundlagen sowie die praktische Ausführung werden im experimentellen Teil beschrieben.

Die Ergebnisse der Messungen sind im folgenden Diagramm aufgetragen:

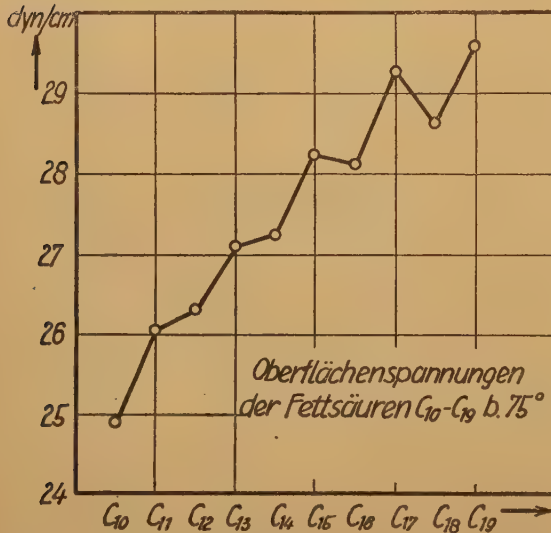


Abb. 5 Oberflächenspannungen der Fettsäuren als Funktion der C-Atomzahl

Es ist nicht zu verkennen, daß die Oberflächenspannungen mit steigendem Molekulargewicht in zunehmendem Maße alternieren. Sie sprechen aber für die Hypothese, zu der wir heute in Bezug auf die selektive Katalyse neigen. Rechnet man nämlich nach der Lindemann'schen Schmelzpunktsformel die thermischen Schwingungsfrequenzen aus:

$$\nu = 2,1 \cdot 10^{12} \cdot \sqrt{\frac{T_s}{M \cdot V^{2/3}}}$$

worin ν die Frequenz, T_s die absolute Schmelztemperatur, M das Molekulargewicht und V das spezifische Volumen bedeuten, so sieht man, daß die Frequenzen mit dem Molekulargewicht in abnehmendem Maße alternieren.

Berechnet man dagegen die thermischen Schwingungsfrequenzen in der Oberfläche nach der von einem von uns früher angegebenen Beziehung²⁾:

²⁾ Umstätter, H., Strukturmechanik (Dresden 1948).

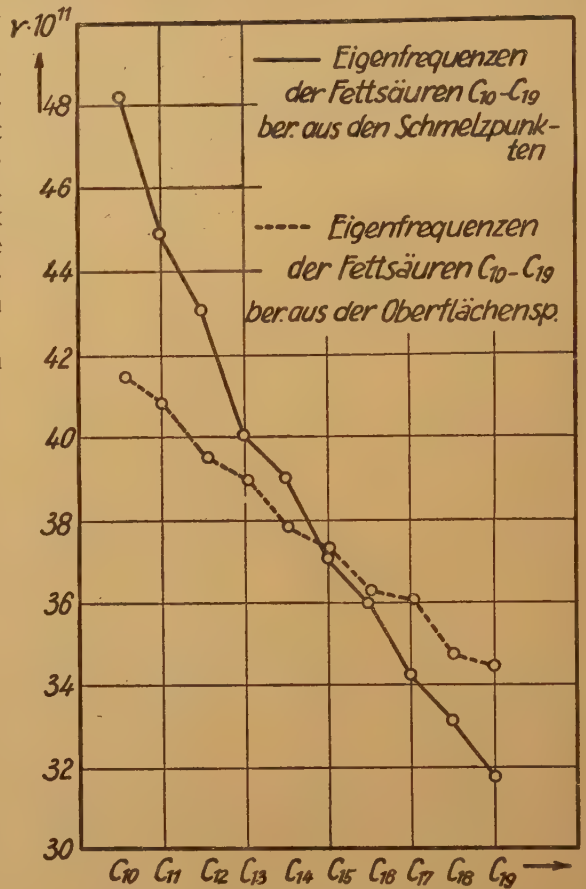


Abb. 6 Thermische Schwingungsfrequenzen der Fettsäuren aus den Schmelzpunkten und den Oberflächenspannungen errechnet

$$\nu = \sqrt{\frac{2 \Omega}{M}}$$

worin Ω Oberflächenspannung in dyn/cm und M Molekulargewicht bezogen auf das Wasserstoffatom $1,65 \cdot 10^{-24}$ g ist, so erkennt man, daß diese Frequenzen zwar in der gleichen Größenordnung liegen und ebenfalls mit dem Molekulargewicht abnehmen, aber im Gegensatz zu ersteren mit steigendem Molekulargewicht stärker alternieren als die nach Lindemann errechneten Werte. In Abb. 6 sind diese Beziehungen graphisch dargestellt.

Um dies zu verstehen, soll die Grundlage dieser Methode hier erörtert werden, während die Lindemann'sche Methode als bekannt unterstellt wird.

Man denke sich eine beliebig ausgedehnte Flüssigkeit längs einer Ebene bis auf die Flächeneinheit getrennt, so daß die Kohäsion nur in diesem kohärenten Stück wirksam ist (Abb. 7). Verschiebt man die beiden Hälften längs dieser Ebene tangential gegeneinander, so muß erstens die Scherkraft überwunden

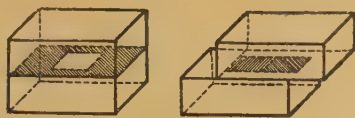


Abb. 7 Schema zur Ableitung der Frequenzbeziehung

werden, wozu die Arbeit pro Flächeneinheit $E \cdot dS$

zu leisten ist. Darin bedeutet E die Scherelastizität und dS den differentialen Scherweg bis zur Proportionalitätsgrenze. Gleichzeitig wird zweimal die Einheit der Oberfläche gebildet, wozu die Arbeit 2Ω aufzuwenden ist.

Diese beiden Energien pro Flächeneinheit müssen gleich sein, wenn die Formänderung isotherm und reversibel erfolgt. Daraus ergibt sich

$$E = 2 \Omega / dS$$

und wenn man für $E/\rho = c^2 = \lambda^2 \nu^2$ setzt, worin ρ Dichte, c Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Tangentialstörungen, λ Wellenlänge, ν Frequenz bedeuten, so folgt die Beziehung

$$\nu = \sqrt{\frac{2 \Omega}{m}}$$

wenn für $\lambda^2 dS \cdot \rho = m$ gesetzt wird.

Man erkennt, daß es sich hier um Kräfte handelt, die in der Grenzfläche wirksam sind im Gegensatz zu den Kräften, die in der kompakten Masse der Flüssigkeit beim Zusammenbruch des Gitters wirksam werden.

Diese können schon wegen der Grenzphasenorientierung nur größenordnungsmäßig übereinstimmen. Sie werden aber wegen der zunehmenden Ordnung in der Grenzphase mit steigendem Molekulargewicht stärker alternieren als im Kristall, wo die Kristallisierbarkeit mit steigendem Molekulargewicht immer schlechter wird.

Für die Beurteilung der Diagramme (Abb. 6) ist ferner wesentlich, daß die Oberflächenspannungen bei der gleichen Temperatur von 75° ermittelt wurden, während die Lindemannschen Frequenzen sich sinngemäß auf die jeweilige Schmelztemperatur, die zwischen 29 – 69° liegt, beziehen.

So ist vor allem der steilere Abfall der Lindemannschen Werte im Vergleich zu den aus der Oberflächenspannung errechneten Größen zu erklären. Mit steigender Temperatur nimmt nämlich die Frequenz ab (Eötvössche Regel), weil die Kohäsionskräfte gelockert werden, während die schwingenden Massen gleich bleiben. Auf den ersten Blick sollte man annehmen, daß durch die Vermehrung der Wärmeenergie die Geschwindigkeit der Teilchen zunimmt. Das ist tatsächlich der Fall, aber nicht, indem die

Frequenz erhöht wird, sondern dadurch, daß die Amplitude der Schwingungen vergrößert wird. Darauf deutet auch die thermische Dilatation.

Gleichgewichtsbedingungen bei der Paraffinoxydation

Aus thermodynamischen Gründen wird eine Reaktion immer dann begünstigt, wenn diese unter dem kleinsten Zwang verläuft, d. h. wenn bei einem exothermen Prozeß die freiwerdende Wärme abgeführt oder wenn ein unter Volumverminderung verlaufender Prozeß unter Druck durchgeführt wird.

Beide Voraussetzungen treffen bei der Paraffinoxydation zu, wo die Verbrennungswärme frei und der Sauerstoff gebunden wird. Der Prozeß müßte also bei möglichst tiefer Temperatur und hohem Druck besonders günstig verlaufen. Da bei tiefer Temperatur aber die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering ist, muß diese katalytisch beschleunigt werden. Es wird daher irgendwo ein Optimum geben, das zu kennen von Interesse ist. Da bei erhöhtem Druck eine Überoxydation (Sekundärreaktion) eintritt, wird die Reaktion bei Normaldruck durchgeführt³⁾.

Die praktische Erfahrung hat gezeigt, daß eine sehr feine Verteilung des Luftsauerstoffes den Prozeß begünstigt. Das rührt nicht nur daher, daß viele kleine Blasen eine größere Oberfläche aufweisen als wenige große Blasen, sondern auch, weil der Gasinhalt einer mikroskopisch kleinen Blase infolge der Oberflächenspannung einem höheren Druck ausgesetzt ist als der einer großen Blase. Schon daran erkennt man, daß die Grenzflächenkräfte von Einfluß auf den Verlauf der Paraffinoxydation sind.

Es war daher von Interesse, das mechanische Gleichgewicht in der Grenzphase zu untersuchen:

Eine Blase steht im Gleichgewicht, wenn der von außen wirksame Druck, dem von innen wirksamen Druck gerade entgegengesetzt, gleich ist.

Bezeichnen wir

den Außendruck mit p_a

den Sättigungsdruck p_∞

den Druck der eingeleiteten Luft p_L

die Oberflächenspannung mit Ω

den Blasenradius mit r

die Dichte mit ρ

das Molekulargewicht mit M

die Reaktionstemperatur mit T

und die Gaskonstante mit R in Erg/Grad u. Mol

³⁾ Vgl. Wachs, W. und Reitstötter, J. Angew. Chem. 20, 61 (1948).

dann ist von außen wirksam der Außendruck p_a und der Druck der gespannten Oberfläche $2\Omega/r$. Von innen nach außen wirkt der Dampfdruck, der aber nicht gleich dem Sättigungsdruck ist, wenn die Oberfläche stark gekrümmt ist, sondern nach der Thomson-Gibbsschen Beziehung den Betrag

$$p_{\infty} \cdot e^{\frac{-2\Omega M}{r \cdot Q \cdot RT}}$$

zeigt. In gleichem Sinne von innen nach außen wirkt der Partialdruck der eingeleiteten Luft. Daraus ergibt sich

$$p_a - p_L = p_{\infty} e^{\frac{-2\Omega M}{r \cdot Q \cdot RT}} - \frac{2\Omega}{r}$$

Diese Beziehungen wurden für die Paraffine

Hexadecan $C_{16}H_{34}$

Heptadecan $C_{17}H_{36}$

Octadecan $C_{18}H_{38}$

bei den Temperaturen 75° , 100° und 120° berechnet. Da die Oberflächenspannungen der homologen Paraffine bei den Reaktionstemperaturen nicht gemessen sind und entsprechende reine Produkte zur direkten Bestimmung nicht zugänglich waren, wurden diese Daten über die Parachorwerte bestimmt. Da diese Methode mit erheblichen Unsicherheiten verbunden ist, wurden lediglich die Parachoräquivalente der endständigen Carboxylgruppen gegen die entsprechenden Werte einer Methylgruppe substituiert, was zulässig erscheint, da die Parachoräquivalente experimentell ermittelt wurden. Die erhaltenen Werte sind in Abb. 8 in ein doppeltlogarithmisches Koordinatensystem eingetragen.

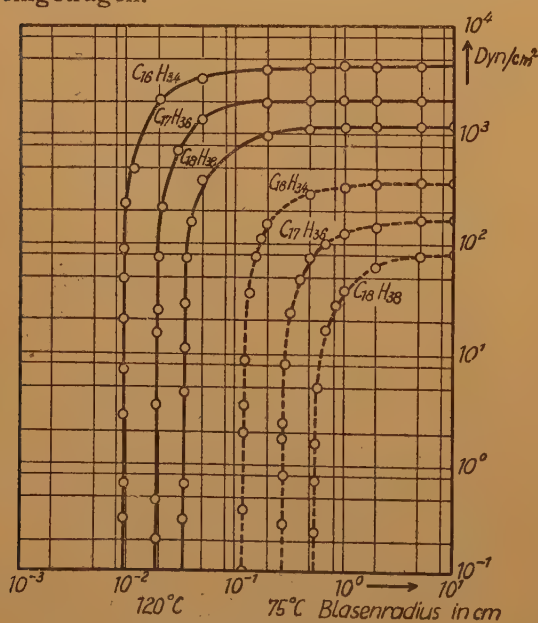


Abb. 8 Oxydationsisothermen der Paraffine C_{16} – C_{18}

Die Isothermen lassen zwei Äste, einen vertikalen und einen horizontalen Ast, deutlich voneinander unterscheiden. Der horizontale Ast bedeutet, daß der Druck unabhängig von der Blasengröße ist. In diesem Bereich kann man die Blasen beliebig komprimieren, ohne daß sich der Druck ändert. Die Blase hat keinerlei „Elastizität“ und ist nicht schwingungsfähig. Der vertikale Ast bedeutet, daß eine sehr große Druckänderung erforderlich ist, um auch nur eine ganz geringe Volumänderung hervorzurufen. In diesem Bereich ist die Blase praktisch inkompressibel, d. h. sie ist als starrelastisches System schwingungsfähig. Es ist $d\ln p/dr$ sehr groß, desgleichen auch $d\ln p/dT$. Diese letzte Größe ist nichts anderes als

$$d\ln p/dT = Q/RT^2$$

worin neben bekannten Größen Q einen Energiebetrag bedeutet, der in diesem für jede Blasengröße kritischen Zustand Beträge annehmen kann, die hinreichen, um auch chemische Bindungen zu aktivieren.

Das eigenartige ist, daß diese Energien nur bei einer ganz bestimmten Blasengröße bzw. einer ganz bestimmten Temperatur so enorme Beträge annehmen.

Da bei den technischen Oxydationsprozessen die Temperatur wohl einigermaßen konstant gehalten wird, aber die Blasengröße keineswegs einheitlich ist, so ist verständlich, daß in einem Gemisch homologer Paraffine sich immer auch eine Blasengröße vorfindet, bei der die Aktivierung eines bestimmten Paraffins besonders wirksam ist. Die Kurven lassen erkennen, daß die Blasengrößen, die für 120° in Frage kommen, zwischen 0,07 und 0,3 mm liegen. Es ist zu bemerken, daß in der Technik zugesetzte Katalysatoren die Oberflächenspannung verändern und damit die kritische Blasengröße — wie orientierende Versuche mit Mangansteatrat zeigten — um Größenordnungen verschieben können.

Das bedeutet, daß man einigermaßen einheitliche Produkte nur mit reinen Ausgangsprodukten und bei monodispersen Blasen zu erwarten hat.

Das alternierende Verhalten macht sich in der Weise bemerkbar, daß in Abb. 8 jeweils die mittlere Kurve, die $C_{17}H_{36}$ angehört, näher zu der Kurve des Kohlenwasserstoffes $C_{18}H_{38}$ liegt als zu dem Paraffin $C_{16}H_{34}$. Das bedeutet, daß man bei Verwendung eines scharf fraktionierten bimolekularen Gemisches die Aktivierung von Heptadecan $C_{17}H_{36}$ im Gemisch mit $C_{16}H_{34}$ leicht-

ter unterdrücken kann als im Gemisch mit $C_{18}H_{38}$.

Von Wichtigkeit ist noch die Beobachtung, daß die Isothermen bei tiefen Temperaturen weiter auseinander rücken als bei hohen Temperaturen. Damit erhöht sich nicht nur die Ausbeute sondern auch die Selektivität der Oxydation bei tiefer Temperatur. Dies ist wichtig, denn auch die Natur arbeitet bei relativ tiefen Temperaturen, wo die Selektivität der Grenzphasenkatalyse größer ist als in der Wärme.

Fräulein Chemie-Ing. E. Richter führte dankenswerter Weise die experimentellen Arbeiten sowie die umfangreichen Rechnungen durch. Fräulein Dipl.-Ing. A. Delacourt sei für die präparative Darstellung der ungeradzahlgigen Fettsäuren an dieser Stelle gedankt.

II. Experimenteller Teil

Um die geringen Oberflächenspannungsunterschiede der homologen Fettsäuren zu untersuchen, bedarf es einer empfindlichen Methode, die zugleich Messungen bei erhöhter Temperatur gestattet. Das Tensiometer nach Lecomte de Nouy in seiner verbesserten Form nach Seelich⁴⁾ — an sich wohl das zur Zeit genaueste Gerät dieser Art — scheint für diese Zwecke weniger geeignet, weil es durch die große freie Oberfläche sich nicht so gut temperieren läßt als das Blasendrucktensiometer von Sugden⁵⁾. Um jedoch nicht zu enge Kapillaren verwenden zu müssen, die leicht verstopfen und wegen der geringen Blasenoberfläche auch sauberkeitsempfindlich sind, wurde mit mittleren Kapillarweiten gearbeitet. Um die hierbei sich ergebenden geringen Druckdifferenzen noch messen zu können, mußte für das Blasendruckmanometer eine empfindlichere Meßgrundlage gefunden werden⁶⁾.

Es wurde ein Glockendruckmanometer entwickelt, welches sich nach einigen Umkonstruktionen als gut brauchbares Meßgerät herausgestellt hat. Es ist mit einfachen Mitteln herstellbar und erreicht bei einiger Übung die Genauigkeit von 0,2%.

Prinzip der Blasendruckmethode:

Aus einer engen Kapillare mit scharfrandigem Ende werden kleine Luftbläschen langsam in die Flüssigkeit getrieben. Die Oberflächenspannung ergibt sich aus dem zur

Überwindung des Kapillardruckes notwendigen Überdruck p und dem Kapillarradius r zu

$$\Omega = \frac{1}{2} p r \text{ dyn/cm}$$

Um den dabei auftretenden hydrostatischen Druck experimentell zu eliminieren, mißt man mit zwei genau gleich tief eintauchenden Kapillaren von verschiedenem Radius.

Es bleibt dann nur noch der Auftrieb der Bläschen zu berücksichtigen, der den Überdruck um $\frac{2}{3}$ vermehrt. Sind r_1 und r_2 die Radien der beiden Kapillaren und p_1 , p_2 die manometrisch gemessenen Blasendrucke, so ergibt sich die Oberflächenspannung zu

$$\Omega = A [p_1 - p_2 - \frac{2}{3} d(r_2 - r_1)]$$

Die Konstante A wird am einfachsten durch Eichung der Apparatur mit Flüssigkeiten bekannter Oberflächenspannung bestimmt.

Entwicklung des Glockenmanometers:

Die Schwierigkeit der Methode liegt in der Wahl eines Manometers, das auf kleine Druckunterschiede gut anspricht und gut reproduzierbare Werte liefert. Zuverlässige Messungen kleiner Gasdrucke können mit einem Glockenmanometer ausgeführt werden. Bei diesem Feindruckmesser taucht eine Schwimmglocke in eine Sperrflüssigkeit. Unter der Einwirkung des zu messenden Druckes hebt sich die Glocke, bis das durch den Auftrieb geänderte Glockengewicht der vom Druck ausgeübten Kraft das Gleichgewicht hält. Die Hubhöhe der Glocke ist somit ein Maß für die Größe des Druckes. Die Empfindlichkeit des Manometers wird hauptsächlich durch die Größe des Glockendurchmessers bestimmt; das Gewicht der Glocke sowie das spez. Gewicht der Sperrflüssigkeit spielen eine untergeordnete Rolle und bestimmen die Größe des Schwellendruckes. Das Übersetzungsverhältnis $\frac{H}{h}$ ist durch das Verhältnis des Glockendurchmessers (F) zum ringförmigen Querschnitt des Glockenmantels (F_1) gegeben. Bei Berücksichtigung der Wandstärke des Glockenmantels (f) ergibt sich daher folgende Beziehung:

$$\frac{H}{h} = \frac{F}{f} \cdot \frac{F_1}{F_1 - f} \approx \frac{F}{f}$$

$\frac{F_1}{F_1 - f}$ kann vernachlässigt werden, wenn $F_1 \approx F_1 - f$ ist.

Es wurde ein Modell entwickelt, welches gestattet, die homologen Fettsäuren C_{10} — C_{13} zu messen. Der erforderliche große Meßbereich wurde durch eine entsprechende Ab-

⁴⁾ Seelich, Fette und Seifen 48, 15 (1941).

⁵⁾ Sugden, S., J. chem. Soc. 121, 858 (1922). Weißberger, A., Physical Methods of Organic Compounds (New York 1945) 190—199.

⁶⁾ Vgl. hierzu W. Hückel u. H. Harder, Ber. 80, 279 (1947).

stimmung des Manometers auf die Kapillarweiten des Apparates erreicht.

Eisenmantel:

Innerer Durchmesser 63 mm

Äußerer Durchmesser 66 mm

Mantelhöhe 980 mm

Gaszuleitungsrohr 570 mm

Glasglocke mit Schwimmkörper 515 mm

Glasglocke 375 mm

Ölfüllung: 1100 ccm spez. Gew. 0,865

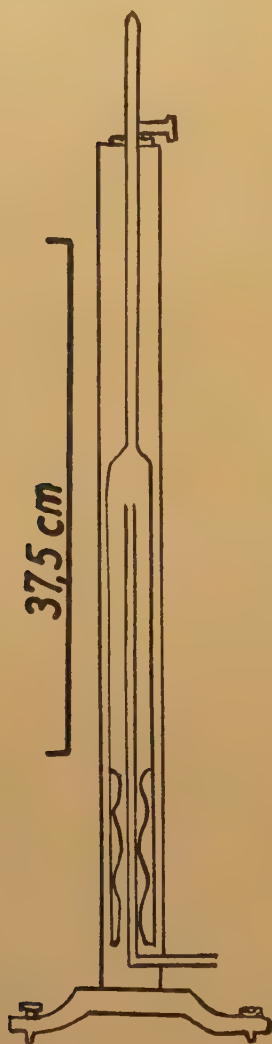


Abb. 9 Schema des Glockenmanometers

Die Eichung des Glockenmanometers erfolgte mit einem mit gefärbtem Äthylalkohol gefüllten Manometer, da Wasserfüllung infolge schlechter Benetzbarkeit keine reproduzierbaren Meßwerte lieferte. Die gefundene Eichkurve stimmt mit der theoretisch berechneten Kurve gut überein. (Abb. 10). Sie liegt vielleicht durch innere Reibung

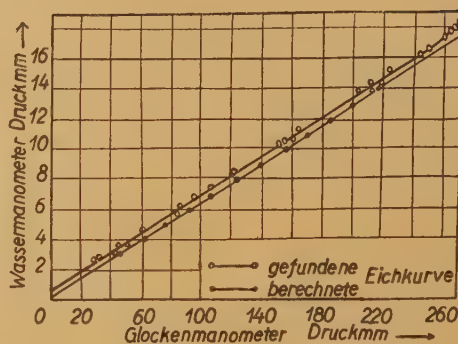


Abb. 10 Gefundene und berechnete Eichkurve

bedingt etwas zu niedrig. Das Abweichen der Kurve bei ungefähr 250 mm Steighöhe von den theoretischen Werten wird dadurch verursacht, daß der Glockenkörper sich nach oben hin etwas verzüngt, wodurch sich infolge anderer Durchmesserhältnisse eine andere Empfindlichkeit einstellt.

Die Berechnung der theoretischen Kurve erfolgte nach der Formel

$$H = h \cdot \frac{F}{f_0} \times \frac{F_1}{F_1 - f_0} \cdot 1/\varrho$$

für $h = 3 - 14$ mm H_2O (Wassermanometer)

$\varrho_{\text{Öl}} = 0,865$, $F = 31,75$ ($3,18^2 \cdot \pi$)

$f = 24,09$, $f_0 = 1,93$

Die Empfindlichkeit des Glockenmanometers ist demnach 14,45mal größer als die des Wassermanometers.

Ermittlung der Apparatekonstante:

Zu ihrer Feststellung wurden einige hochgereinigte Lösungsmittel gewählt, deren Oberflächenspannung im Bereich der Oberflächenspannungen der zu messenden Fettsäuren liegt ($\Omega = 24$ bis 30 dyn/cm).

Da der Temperaturgradient der Oberflächenspannung $\frac{d\Omega}{dT} \cong 0,08$ dyn/ $^{\circ}\text{C}$ beträgt, genügt die Temperaturkonstanz des Höppler-Thermostaten mit $0,05^{\circ}$.

Berechnungsformel:

$$\Omega = A [(p_1 - p_2) - \frac{2}{3}(r_2 - r_1)]$$

$$A = \frac{\Omega}{(p_1 - p_2) - \frac{2}{3}(r_2 - r_1)}$$

Messungen an reinen Fettsäuren:

Für die Messungen wurden nur Substanzen von größtem Reinheitsgrad verwandt. Die geradzahigen Säuren wurden über ihre Methylester gereinigt und die isolierten Säuren bis zum konstanten Schmelzpunkt umkristallisiert. Die ungeradzahigen Verbindungen wurden aus den Alkoholen über

Tabelle 1

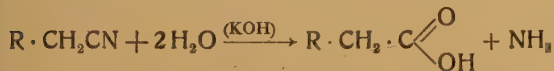
Meßwerte zur Berechnung der Apparatekonstante
(Für die Berechnung von Ω wird der Druck in
dyn/cm² angegeben)

$r_1 = 0,5207$ mm $r_2 = 0,3404$ mm

Test- substanz	Meß- werte f. p_1 *)	Meß- werte f. p_2 *)	$p_1 - p_2$ *)	$p_1 - p_2$ **) umger. auf mm H ₂ O	ϱ_{20°	A
Benzol	190,0 190,5 190,0 190,5 189,0	104,0 103,5 104,0 104,0 103,0	86,3	5,56	0,8786	0,005290
Toluol	186,0 185,0 184,0 184,0 184,0	102,0 102,5 102,5 102,5 103,0	82,6	5,30	0,8716	0,005275
Cyclo- hexan	140,5 140,5 141,0	62,5 62,5 62,0	78,4	5,09	0,7791	0,005315

*) Die angegebenen Zahlen geben mehrere mit dem
Glockenmanometer gemessenen Werte in mm an.
**) Die Werte für $p_1 - p_2$ sind auf mm Wasser-
säule umgerechnet.

ihre Bromide und Nitrile synthetisiert und
in gleicher Weise wie die geradzahigen ge-
reinigt.



Die Bromierung der Alkohole C_{10} , C_{12}
und C_{14} erfolgte durch Kochen mit 48proz.
HBr und konz. H_2SO_4 7). Da bei den höheren
Alkoholen die Ausbeute der Bromide im
wässrigen Milieu stark absinkt, wurde die
Reaktion bei den Alkoholen C_{16} und C_{18} mit
gasförmigen HBr8), der Umsatz der Bro-
mide mit KCN und die anschließende alka-
lische Verseifung des Nitrils zur Säure nach
Ruloff9) durchgeführt.

Berechnung der Oxydationsiso- thermen reiner Paraffine

Die Oxydationsisothermen wurden aus
der früher angegebenen Thomson-Gibbs-
schen Gleichung sowie den für die Berechnung
erforderlichen Oberflächenspannungen
der homologen Paraffine aus den Oberflä-

$$\pi = \frac{M}{\varrho} \cdot \Omega^{1/4}$$

7) Kamm u. Marvell, Organ. Syntheses,
Coll. Voll. 1, 7 (1932).

8) Reid, Ruloff u. Burnett, Organ. Syn-
theses 15, 24 (1935).

9) Ruloff, Organ. Syntheses 16, 36 (1936).

Tabelle 2

Oberflächenspannungen der Fettsäuren $C_{10} - C_{19}$
bei 75°

Fettsäure	p_1	p_2	$p_1 - p_2$	$\frac{p_1 - p_2}{\text{umger. auf mm H}_2\text{O}}$	$\frac{\Omega}{75^{0*}}$	Ω 75°
Caprin-	130,0	55,81	74,19	4,82	0,8593	24,91
Undecan-	137,6	60,0	77,6	5,04	0,8561	26,05
Laurin-	136,3	57,8	78,5	5,09	0,8529	26,31
Tridecan-	153,81	72,94	80,87	5,26	0,8517	27,19
Myristin-	144,91	63,75	81,16	5,27	0,8494	27,24
Pentadecan-	149,16	65,33	83,83	5,46	0,8482	28,23
Palmitin-	159,0	75,0	84,0	5,44	0,8467	28,12
Heptadecan-	153,0	66,0	87,0	5,66	0,8447	29,26
Stearin-	145,0	60,0	85,0	5,51	0,8421	28,62
Nonadecan-	161,19	73,43	87,76	5,72	0,8400	29,57

*) Für die Berechnung von Ω 75° mußten die spez.
Gewichte bei 75° pyknometrisch ermittelt werden.

chenspannungen der Fettsäuren über die
Parachorwerte10) errechnet.

Hierfür wurden im Parachor der Fett-
säuren die Äquivalente der endständigen
Carboxylgruppe gegen den entsprechenden
Wert der Methylgruppe ausgetauscht.

Da sich der Parachorwert (π) der Fett-
säuren auch aus den Gruppenäquivalenten
 $\pi_R + \pi_{COOH}$ und der der Paraffine aus $\pi_R +$
 π_{CH_3} berechnen läßt, kann man durch Aus-
tausch von π_{COOH} gegen π_{CH_3} die Oberflä-
chenspannung der Paraffine ermitteln*).

$$\frac{M_s}{\varrho_s} \cdot \Omega_s^{1/4} - \pi_{COOH} = \frac{M_p}{\varrho_p} \cdot \Omega_p^{1/4} - \pi_{CH_3}$$

Aus dieser Gleichung errechnet sich die
Oberflächenspannung der Paraffine zu

$$\Omega_p = \left(\frac{\frac{M_s}{\varrho_s} \cdot \Omega_s^{1/4} - \pi_{COOH} + \pi_{CH_3}}{\frac{M_p}{\varrho_p}} \right)^4$$

Die Darstellung der Oxydationsisother-
men in Abb. 8 des theoretischen Teils er-
folgte auf Grund der in Tabelle 5 zusammen-
gestellten Gleichgewichtsdrucke als Funk-
tion des Blasenradius bei verschiedenen
Temperaturen.

Zusammenfassung

1. Auf Grund der Tatsache, daß homo-
loge Fettsäuren und Paraffine in einigen
physikalischen Eigenschaften alternierendes

10) Mumford u. Philips, J. chem. Soc.
London 123, 2112 (1929).

*) Der Index s bedeutet die Werte der Fett-
säuren, der Index p die Werte der Paraffine.

Tabelle 5. Gleichgewichtsdrucke als Funktion der Blasenradien bei verschiedenen Oxydationstemperaturen.

[illegible]

Tabelle 3

Oberflächenspannung der Paraffine $C_{16}H_{34}$, $C_{17}H_{36}$ und $C_{18}H_{38}$ berechnet aus den Parachorwerten der korrespondierenden Fettsäuren
 $\pi_{CH_3} = 56,1$ $\pi_{COOH} = 76,8$

Fettsäure	M_s/ϱ_s 75°	ϱ_s 75°	Paraffin	M_p/ϱ_p 75°	ϱ_p 75°	M_p/ϱ_p 100°	ϱ_p 100°	M_p/ϱ_p 120°	ϱ_p 120°
$C_{16}H_{32}O_2$	302,97	28,12	$C_{16}H_{34}$	306,93	23,68	313,88	21,65	319,80	20,00
$C_{17}H_{34}O_2$	320,10	29,26	$C_{17}H_{36}$	324,32	24,77	331,50	22,69	337,70	21,07
$C_{18}H_{36}O_2$	337,50	28,62	$C_{18}H_{38}$	341,58	24,50	349,37	22,39	355,90	20,79

Die für die Berechnung von p_a und p_L erforderlichen Sättigungsdrucke der Paraffine (p_∞) bei den verschiedenen Oxydationstemperaturen wurden einen Dampfdruckdiagramm entnommen.

Tabelle 4
Sättigungsdrucke der Paraffine
 $C_{16}H_{34}$, $C_{17}H_{36}$ und $C_{18}H_{38}$

Paraffin	p_∞ bei 75°*)	p_∞ bei 100°*)	p_∞ bei 120°*)
$C_{16}H_{34}$	373,30	1492,40	4130,75
$C_{17}H_{36}$	173,32	772,85	2132,00
$C_{18}H_{38}$	86,66	399,75	1199,25

*) Die Dampfdrucke sind in $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$ angegeben.

Verhalten zeigen, wurde untersucht, ob sich diese Körperklassen auch in ihrem Grenzflächenverhalten in eine Reihe mit paariger Kohlenstoffzahl und eine solche mit unpaariger aufteilen.

2. Zu diesem Zweck wurden Messungen der Oberflächenspannung der homologen Fettsäuren C_{10} — C_{19} bei 75° mit der Blasen-druckmethode nach Sugden unter Verwen-

dung einer hierzu besonders entwickelten Meßmethode (Glockenmanometer) durchgeführt. Es wurde gezeigt, daß die Oberflächenspannungen mit steigendem Molekulargewicht in zunehmendem Maße oszillieren; dies Verhalten wurde mit der zunehmenden Ordnung der in der Grenzphase wirkenden Kräfte in Verbindung gebracht.

3. Durch Substitution des Parachoräquivalents der endständigen Carboxylgruppe der Fettsäuren C_{16} — C_{18} gegen den entsprechenden Wert der Methylgruppe wurden die Oberflächenspannungen der entsprechenden Paraffine bei 75°, 100° und 120° berechnet.

4. Aus den ermittelten Oberflächenspannungen wurden die Gleichgewichtsbedingungen der Paraffinoxidation ermittelt, was zulässig ist, da die Oxydation der Paraffine zu den Fettsäuren als heterogene Reaktion in der Grenzphase verläuft. Das alternierende Verhalten spiegelt sich auch in den errechneten Oxydationsisothermen wider. Für die Oxydation bei 120° ergeben sich Blasen-durchmesser zwischen 0,07 und 0,3 mm, was mit den technischen Erfahrungen kommunisurabel erscheint.

Aus dem Laboratorium Krefeld der Farbenfabriken Bayer, Dormagen

Röntgenographische Untersuchungen über den Streckvorgang und den Feinbau künstlicher Zellulosefasern

Von W. Kast und A. Prietzschk

Mit 13 Abbildungen

(Eingegangen am 5. August 1949)

In den Röntgendiagrammen nativer Zellulosefasern zeigen sich die bei kristallinen Haufwerken ringsherum gleichmäßig geschwärzten Debye-Scherrer-Ringe zu kurzen sichelförmigen Reflexen entartet. Daraus folgt als Charakteristikum des Faserbaues, daß die Kristallite mit einer ausgezeichneten Achse (Molekülachse) ziemlich vollständig parallel zur Faserachse gestellt sind. Man ist daher bemüht, bei der Herstellung künstlicher Fasern ebenfalls eine solche Orientierung herbeizuführen. Das Zel-

lulosekoagulat wird dazu verstreckt und erhält dabei, je nach der Lenkung des Streckvorganges, verschiedene Eigenschaften. Es ist deshalb wichtig, den Streckvorgang quantitativ zu erfassen, doch bedarf die bisher geübte Methode der röntgenographischen Bestimmung des erreichten Orientierungszustandes dazu noch einiger Erweiterungen.

A. Blättchenorientierungen a_h

Bei einachsigen, zylindrischen Teilchen würde schon die Kenntnis der Verteilung

ihrer bevorzugten Achsen auf die verschiedenen Richtungen des Raumes zu einer vollständigen Beschreibung des Orientierungszustandes genügen, und diese könnte nach Kratky¹⁾ aus dem azimuthalen Schwärzungsverlauf in dem sichelförmigen Röntgenreflex einer beliebigen Kristallfläche abgeleitet werden. Man benutzt dazu im Diagramm der wiederausgefällten (Hydrat-) Zellulose im allgemeinen den Äquatorreflex A_0 der Fläche 101, der neben einer hinreichenden Intensität den Vorteil bietet, daß er durch andere Reflexe nicht überlagert wird. In der Praxis sieht man aber im allgemeinen von der Auswertung der ganzen azimuthalen Intensitätskurve ab und beschränkt sich statt dessen auf die Messung ihrer azimuthalen Halbbreite, d. h. des Winkels α_h , bei dem, vom Äquator aus gerechnet, die Intensität auf den halben Maximalbetrag abgesunken ist. Mit dieser vereinfachten Methode gelang es z. B. Hermans u. Kratky²⁾, an den sog. Hermansschen Modellfäden die Zusammenhänge zwischen Verstreckung und Orientierung weitgehend zu klären.

In der Folge hat sich diese vereinfachte Methode zur Orientierungsmessung umso eher eingeführt, als die Voraussetzung für die Berechenbarkeit der Richtungsverteilung der Kristallitachsen aus einem paratropen Reflex, d. h. dem Reflex einer zur Achse parallelen Fläche, nämlich die Zylindersymmetrie der Kristallite, sich nicht bestätigt gefunden hat. Vielmehr geht aus der genannten Arbeit von Hermans u. Kratky bereits hervor, daß die Vermessung des paratropen Doppelreflexes A_3 , A_4 der Flächen 101 und 002 auf eine andere und breitere Richtungsverteilung führt, als sie sich aus A_0 ergibt. Aus dieser bevorzugten Einstellung der Fläche 101 in die Parallele zur Faserachse ziehen Baule u. Kratky³⁾ dann den Schluß, daß die Kristallite der Zellulose nicht als Stäbchen sondern als Blättchen ausgebildet sind mit der Fläche 101 als Blättchenebene. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, daß die Kristallite in gewalzten Fasern sich nicht mehr willkürlich um ihre Achsen verdreht, sondern einheitlich so gelagert finden, daß die Flächen 101 zur Walzebene parallel liegen.

Dieser Befund macht es nun unmöglich, aus der Richtungsverteilung einer paratropen Kristallitfläche, wie z. B. 101, auf die räumliche Verteilung der Kristallitachsen zu schließen. Vielmehr können, wie die zurückbleibende Orientierung der zu 101 nahezu senkrechten Fläche 101 anzeigt, die Flächen 101 zwar weitgehend parallel zur Faserachse gestellt, dabei aber in ihren Ebenen noch so stark verdreht sein, daß die Kristallitachsen in sehr verschiedene Richtungen zeigen (Abb. 1). Infolgedessen reicht der Parameter α_h also nicht hin, um die Orientierung eindeutig zu beschreiben. Es muß vielmehr klar zum Ausdruck gebracht werden, daß die Vermessung des Reflexes A_0 eine Aussage nur über die Lage der Blättchenebene der Kristallite, nicht aber über die Lage ihrer Achsen liefern kann, und wir möchten daher die durch die vom Äquator aus gemessene azimuthale Halbbreite α_h des Reflexes A_0 gegebene Orientierungsgröße als „Blättchenorientierung“ kennzeichnen.

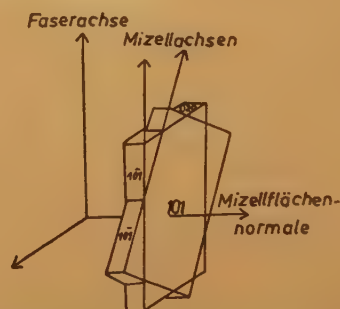


Abb. 1 Unbestimmte Lage der Kristallitachsen bei vollkommener Orientierung der Blättchenflächen

Bevor wir nun zur Achsenorientierung übergehen, soll noch eine Bemerkung zur Messung dieser Blättchenorientierung gemacht und die Feststellung registriert werden, daß die Untergrundschwärzung unter dem Äquatorreflex nicht, wie bisher angenommen, über alle Azimute denselben Wert hat. Sie zeigt vielmehr ebenso wie die Reflexschwärzung ein ausgesprochenes Maximum am Äquator und eine ähnliche Halbbreite. Das konnte an sämtlichen gemessenen Fasern bestätigt werden, und die in Abb. 2 u. 3 wiedergegebenen Kurven für eine Kupferseide stellen durchaus keinen extremen, sondern nur einen typischen Fall dar. Abb. 2 zeigt einzelne Schwärzungskurven für einige Azimute über dem Randschleier des Filmes als Nulllinie, in Abb. 3

¹⁾ O. Kratky, Kolloid-Z. 64, 213 (1933).

²⁾ P. H. Hermans, O. Kratky u. R. Treer, Kolloid-Z. 96, 30 (1944).

³⁾ B. Baule, O. Kratky u. R. Treer, Z. physik. Chem. (B) 50, 255 (1941) u. 52, 142 (1942).

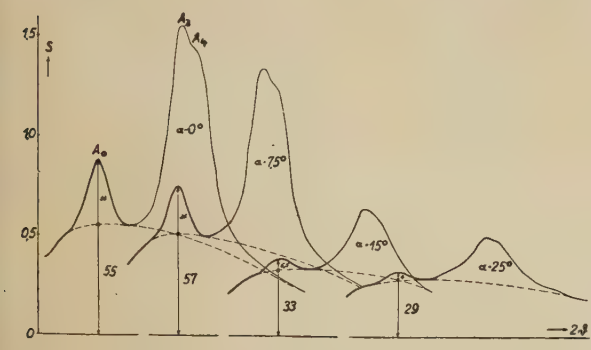


Abb. 2 Radiale Schwärzungskurven des Äquatorreflexes A_0 für verschiedene Winkel α gegen den Äquator

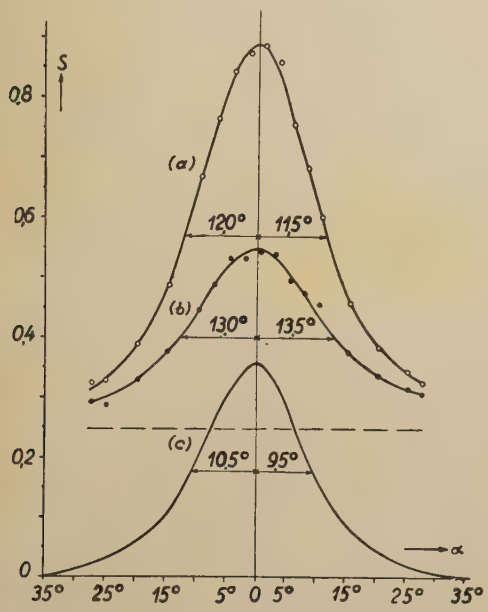


Abb. 3 Azimutale Schwärzungskurven des A_0 -Reflexes a) Gesamtschwärzung, b) Untergrundschwärzung, c) Reflexschwärzung

sind die zugehörigen azimutalen Schwärzungskurven dargestellt und zwar (a) die Kurve der Gesamtschwärzung, (b) die der Untergrundschwärzung und (c) die daraus durch Differenzbildung erhaltene azimutale Schwärzungskurve des Reflexes. Die zugehörige Halbbreite ist $11,8^\circ$ für die Gesamtschwärzung, und das ist etwa gerade das Mittel aus den Halbbreiten der Untergrundschwärzung ($13,3^\circ$) und der Reflexschwärzung ($10,0^\circ$). Wie der eine von uns⁴⁾ schon in einer früheren Arbeit ausführte, in der zwar noch mit einem konstanten Untergrund gerechnet (gestrichelte Horizontale der Abb. 3), die Möglichkeit eines Untergrundberges aber bereits diskutiert wurde, muß sein Auftreten auf die Orientierung der nicht-dreidimensional-kristallinen Übergangs-

gebiete zwischen den Kristalliten zurückgeführt werden, so daß die Halbbreite der Gesamtkurve entsprechend den nahezu gleichen Anteilen beider Mengen das Mittel aus der Halbbreite der Orientierung der kristallinen Kerne der Mizellen (Reflex) und der nicht-kristallinen Fransengebiete (Untergrund) darstellt. Setzt man den Kristall-Anteil gleich K , so ergibt er sich aus $11,8 = K \cdot 10,0 + (1-K) \cdot 13,3$ zu 45% in guter Übereinstimmung mit anderen Abschätzungen die im Mittel auf 40% geführt haben.

B. Achsenorientierung

1. Orientierungsfaktor f_r

Um die Richtungen der Kristallitachsen festzulegen, bedarf es, wenn man schon Äquatorreflexe benutzen will, der Kenntnis der azimutalen Intensitätsverteilung von zweien von ihnen, nämlich dem schon behandelten Reflex A_0 der Fläche 101 und dem Reflex A_3 der auf ihr nahezu senkrecht stehenden Fläche $10\bar{1}$. Denn wenn man, um ein anschauliches Beispiel zu wählen, die Blättchenfläche 101 mit der Ansichtsfläche einer Streichholzschachtel vergleicht, so entsprechen die Flächen $10\bar{1}$ ihren Reibflächen, und es ist evident, daß die Streichhölzchen (Zelluloseketten) erst dann zu einer vorgegebenen Richtung parallel liegen, wenn nicht nur die Ansichtsflächen, sondern auch die Reibflächen in diese Richtung gestellt worden sind. Unter Ausnutzung der wechselseitigen Senkrechtstellung der Kristallitachse und der Lote auf den paratropen Flächen 101 und $10\bar{1}$ gelangten J. J. Hermans, P. H. Hermans u. Mitarbeiter⁷⁾ zu einer Beziehung zwischen den Schwankungen β der Kristallitachsen um die Faserachse und den Schwankungen α_0 und α_3 der genannten Flächennormalen um die Senkrechten auf der Faserachse:

$$\overline{\sin^2 \beta} = \overline{\sin^2 \alpha_0} + \overline{\sin^2 \alpha_3}.$$

Die Größen $\sin^2 \alpha_0$ und $\sin^2 \alpha_3$ können dabei aus der azimutalen Intensitätsverteilung J_α der Reflexe A_0 und A_3 (der dazu von A_4 abgetrennt werden muß) abgeleitet werden:

$$\overline{\sin^2 \alpha} = \frac{\int_0^{\pi/2} J_\alpha \cdot \cos \alpha \cdot \sin^2 \alpha \cdot d\alpha}{\int_0^{\pi/2} J_\alpha \cdot \cos \alpha \cdot d\alpha}.$$

⁵⁾ W. Kast u. L. Flaschner, Kolloid-Z. 111, 6 (1948).

⁶⁾ P. H. Hermans u. A. Weidinger, J. Appl. Phys. 19, 491 (1948).

⁷⁾ J. J. Hermans, P. H. Hermans, D. Vermaas u. A. Weidinger, Recueil Trav. chim. Pays-Bas, 65, 427 (1946).

⁴⁾ W. Kast, L. Flaschner u. E. Winkler, Kolloid-Z. 111, 1 (1948).

So gelingt es, aus der Ausmessung der beiden paratropen Reflexe, wenn auch nicht die Richtungsverteilung der Kristallitachsen selbst, so doch das mittlere Schwankungsquadrat des $\sin$ des Richtungswinkels β und daraus den wohldefinierten „Orientierungsfaktor“

$$f_r = 1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \beta}$$

abzuleiten. Dieser Faktor gibt das Verhältnis der tatsächlichen Doppelbrechung einer Faser zu der bei vollständiger Orientierung erreichbaren an, er hat also beim Fehlen jeglicher Orientierung den Wert 0, bei ideal-vollkommener Orientierung den Wert 1.

2. Richtungsverteilung

a) Fokussierungsmethode für die Aufnahme diatropen Reflexe.

Um aber die Richtungsverteilung der Kristallitachsen explicite zu erhalten, bleibt keine andere Möglichkeit, als den Meridianreflex II_0 der Fläche 020 heranzuziehen. Die azimuthale Intensitätsverteilung längs eines diatropen Reflexes, also des Reflexes einer zur Kristallitachse senkrechten Fläche, ist nämlich mit der Richtungsverteilung der Kristallitachsen bis auf kleine Korrekturen identisch, ebenso wie ihre Normale mit der Achse identisch ist. Obwohl dieser einfache Zusammenhang schon von Polanyi⁸⁾ erkannt war, scheiterte seine praktische Auswertung bisher an der zu geringen Intensität der diatropen Interferenzen.

Diese unzureichende Intensität liegt nun aber nur zu einem Teile in der Kristallstruktur begründet, zum anderen Teile ist sie durch einen Textureffekt bedingt. In einer gut orientierten Faser liegen diese Flächen nämlich überwiegend senkrecht zur Faserachse, bei der gewöhnlichen Aufnahmetechnik also parallel zum einfallenden Röntgenstrahl, und können daher nicht reflektieren. Nur die wenigen Kristallite, deren Achsen eine größere Neigung gegen die Faserachse haben, als dem Bragg'schen Winkel entspricht — das sind $8,6^\circ$ für 020 und $17,4^\circ$ für 040 (die ungeraden Ordnungen dieser Reflexe können wegen der Schraubensymmetrie der Zellobiosebausteine nicht auftreten) — können in dieser Anordnung zur Reflexion beitragen.

Abb. 4a erläutert diese Verhältnisse an der Lagekugel. Die Faserachse steht senk-

recht im Raum und durchsetzt die Lagekugel in F. Der einfallende Röntgenstrahl verläuft von links nach rechts in der Zeichenebene und trifft rechts auf den senkrecht dazu gestellten Röntgenfilm. Das Lot auf der betrachteten Fläche 0k0 soll die Neigung ϱ gegen die Faserachse haben. Sein geometrischer Ort ist also der Breitenkreis um die Faserachse mit dem Polabstand ϱ . Die Reflexionsstellung der Fläche wird durch den Schnittpunkt P dieses Breitenkreises mit dem sog. Reflexionskreis bestimmt, dessen Ebene senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl steht und dessen Radius durch den $\cos$ des Bragg'schen Winkels der Fläche gegeben

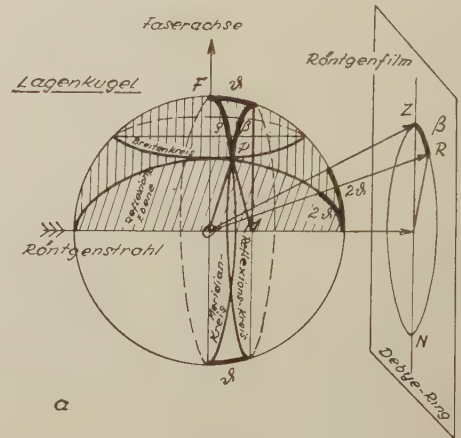


Abb. 4a

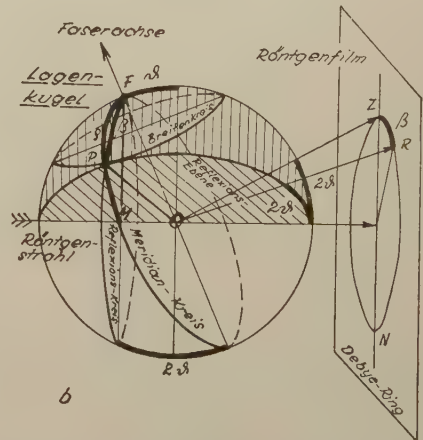


Abb. 4b

Abb. 4 Darstellung der Reflexionsbedingungen an der Lagekugel, a) bei Senkrechthaltung der Faserachse zum Röntgenstrahl, b) bei Neigung der Faserachse aus der Senkrechten um den Bragg'schen Winkel

ist. Der Fahrstrahl OP stellt also die Normale auf der um $\frac{\pi}{2} - \varrho$ gegen die Faserachse geneigten Fläche 0k0 in ihrer Reflexionsstellung und damit das Einfallslot dar und bestimmt so die Neigung β der

⁸⁾ M. Polanyi, Z. Physik 7, 149 (1921); M. Polanyi u. K. Weissenberg, Z. Physik 9, 123 (1922).

Reflexionsebene gegen die Senkrechte. Derselbe Winkel β findet sich daher auf dem Röntgenfilm zwischen dem Zenitpunkt Z und dem Reflex R der Fläche 0k0 des um den Winkel ϱ gegen die Faserachse geneigten Kristallits. So ergibt sich anhand des von den Winkeln ϱ , ϑ und β gebildeten sphärischen Dreiecks auf der Lagenkugel die schon von Polanyi aufgestellte Beziehung:

$$\cos \varrho = \cos \beta \cdot \cos \vartheta$$

zwischen der Neigung ϱ der Kristallitachse gegen die Faserachse und dem Polwinkel β auf dem Debye-Scherrer-Kreis eines diatropen Reflexes mit dem Bragg'schen Winkel ϑ . Danach reflektieren aber nicht die zur Faserachse parallel gestellten, sondern die gegen sie um den Winkel $\varrho = \vartheta$ geneigten Kristallite in den Zenitpunkt ($\beta = 0$) des Interferenzkreises, und daher erfaßt die reflektierte Intensität eben nur die Zahl und die Richtungsverteilung der Kristallite, die eine größere Neigung als ϑ gegen die Faserachse haben.

Man kann dem aber abhelfen, indem man die Faserachse nicht senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl stellt, sondern sie um den Bragg'schen Winkel ϑ aus der Senkrechten gegen diesen neigt (Abb. 4b). So wird erreicht, daß nun der Reflexionskreis durch den Pol F der Faserachse selbst hindurchgeht, und infolgedessen kommen nun sämtliche Breitenkreise bis $\varrho = 0$ einschließlich zum Schnitt mit dem Reflexionskreis. Die Flächen 0k0 können jetzt also in allen Lagen bis zur Senkrechtstellung zur Faserachse ($\varrho = 0$) reflektieren. Betrachtet man nun den Bogen PF einmal auf dem Meridiankreis (Zentrum O, Radius 1, Winkel ϱ) und das andere Mal auf dem Reflexionskreis (Zentrum M, Radius $\cos \vartheta$, Winkel β), so findet sich folgende Beziehung zwischen ϱ , β und ϑ

$$\sin \varrho/2 = \sin \beta/2 \cdot \cos \vartheta.$$

Jetzt entspricht also dem Zenitpunkt ($\beta = 0$) auf dem Interferenzkreis auch die Parallelstellung ($\varrho = 0$) zwischen Kristallitachse und Faserachse. Durch diese Fokussierung kommen also, wenigstens auf der einen (oberen) Seite des Filmes, alle Flächen 0k0 zur Reflexion, und die Intensitätsverteilung J_β längs des Interferenzkreises gibt die Richtungsverteilung $G(\varrho)$ aller Kristallitachsen wieder, wenn man β nach der gegebenen Beziehung in ϱ umsetzt. Insbesondere bei kleinen Bragg'schen Winkeln, also bei der Fläche 020, sind die dadurch gegebenen Winkelkorrekturen unerheblich (Tab. 1).

Tabelle 1

Polwinkel β auf dem Interferenzkreis und Neigungswinkel ϱ zwischen Kristallitachse und Faserachse für verschiedene Reflexe 0k0, jeweils in fokussierter Stellung (Bragg-W. ϑ)

β	ϱ		
	020 ($\vartheta = 8,6^\circ$)	040 ($\vartheta = 17,4^\circ$)	060 ($\vartheta = 26,6^\circ$)
0°	0°	0°	0°
5	4,94	4,8	4,4
10	9,9	9,5	8,8
15	14,9	14,4	13,5
20	19,8	19,1	18,0
25	24,7	23,6	22,3
30	29,7	28,6	26,7
35	34,7	33,4	31,2
40	39,6	38,1	35,6
45	44,5	42,8	40,0
60	59,2	57,0	53,2
90	88,6	84,6	78,6
180	162,8	145,2	126,8

In der unteren Hälfte des Interferenzkreises ($\beta > 90^\circ$) dagegen nehmen die Differenzen zwischen β und ϱ schnell zu, so daß dem Nadirpunkt N des gegenüberliegenden Reflexes ($\beta = 180^\circ$) noch die Neigung $\varrho = 180^\circ - 2\vartheta$ zwischen Kristallitachse und Faserachse entspricht. Entsprechend zeigt auch die Betrachtung der Lagenkugel, daß die Gegenpole von Faserachse und Reflexionskreis einen Winkel vom Betrage 2ϑ einschließen, daß also nach der Gegenseite nur solche Kristallite reflektieren können, deren Achsen um mehr als 2ϑ gegen die Faserachse geneigt sind.

Durch die Neigung der Faserachse gegen den Röntgenstrahl um den Bragg'schen Winkel ϑ einer Fläche 0k0 wird die Intensität ihrer Reflexe auf der einen Seite also verstärkt (und zwar, wie sich zeigen wird, bei normalen Kunstseiden etwa um die Faktoren 3 für 020 und 12 für 040), auf der anderen Seite dagegen praktisch bis zum Verschwinden geschwächt. Zugleich wird dabei die Intensitätsverteilung J_β des Reflexes längs des Interferenzkreises (vom Zenit aus gemessen) mit der Richtungsverteilung $G(\varrho)$ der Kristallitachsen um die Faserachse identisch.

Um solche fokussierten Aufnahmen des Meridianreflexes 020 zu erhalten, wurde das Faserpräparat, ähnlich wie Hengstenberg es gemacht hat, um Meridianreflexe hoher Ordnung zu erhalten, im Zentrum einen großen Debye-Kammer mit 115 mm Radius in horizontaler Lage und mit einer Abweichung um den Bragg'schen Winkel $8,6^\circ$ aus der Senkrechten zum einfallenden Röntgenstrahl angeordnet (Abb. 5a). Obgleich der Reflex 040 auf einer für ihn fokussierten Aufnahme ($\vartheta = 17,4^\circ$) noch we-

sentlich intensiver ist, wurde für die Auswertungen doch der Reflex 020 benutzt, weil die Sichel der 2. Schichtlinie kürzer sind als die der 4. und infolgedessen die benachbarten Reflexe 020 und 120 hier weniger stören als dort 041 und 140.

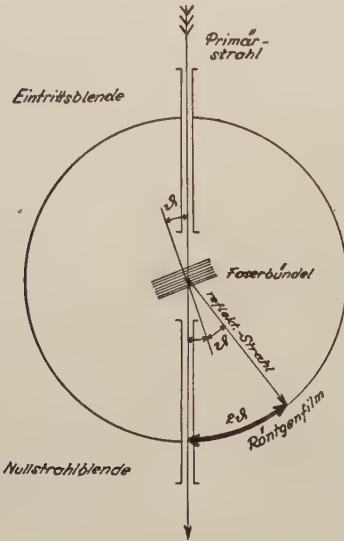


Abb. 5a

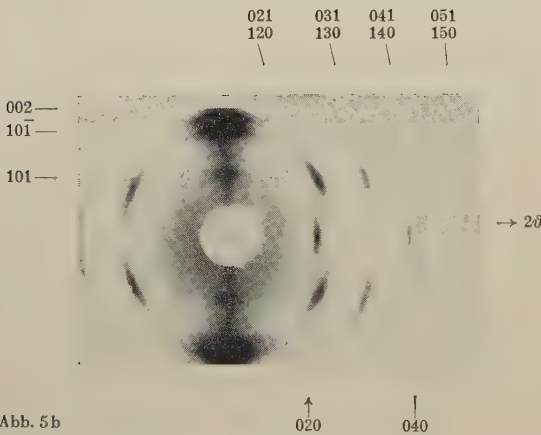
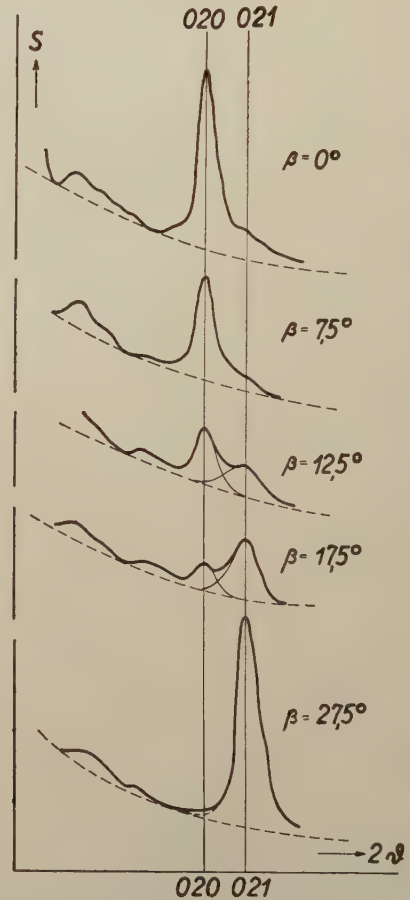


Abb. 5b

Abb. 5 Fokussierte Aufnahmen des Meridianreflexes 020. a) Anordnung, b) Reproduktion

Die so erhaltenen Aufnahmen, von denen die einer englischen Fortisan-Seide in Abb. 5b reproduziert ist, wurden dann in radialer Richtung unter verschiedenen Richtungen β gegen den Meridian photometriert und die Photometerkurven in Intensitätskurven umgesetzt. Da das verwendete Mollsche Photometer eine thermoelektrische Anzeige besitzt, so daß der Ausschlag für den Randschleier des Filmes der auffallenden Intensität J_0 und der Ausschlag für die zu messende Schwärzung der durchgelassenen Intensität J direkt proportional ist, und da weiter die

Schwärzung $s = \ln \frac{J_0}{J}$ bis zum Betrage 1,2 bis 1,3 linear mit der Intensität der Röntgenstrahlung ansteigt, ist die Umsetzung der Photometerkurven in die Intensitätskurven sehr bequem. Sie konnte durch die Anwendung eines von dem einen von uns (P.) konstruierten, einem Storchschnabel ähnlichen Zeichengerätes, das die Umzeichnung unter Benutzung einer ein für allemal berechneten Leitkurve kontinuierlich durchzuführen gestattet, weiter vereinfacht werden. Abb. 6 zeigt eine Reihe solcher radialer Intensitätskurven und veranschaulicht den Abfall der Höhen der 020-Berge mit zunehmendem Polwinkel β sowie ihre Abtrennung von den radial benachbarten, mit dem Polwinkel wachsenden Bergen des Doppelreflexes (021 + 120).

Abb. 6 Radiale Schwärzungskurven des 020-Reflexes für verschiedene Winkel β gegen den Meridian

b) Richtungsverteilungskurven

Danach wurden die Höhen der 020-Berge über dem Polwinkel β aufgetragen und so die Intensitätsverteilungskurven J_β des Reflexes 020 längs seiner Sichel erhalten, die

nach dem obigen mit den Richtungsverteilungskurven $G(\varrho)$ der Kristallitachsen identisch sind. Die Winkelkorrekturen der Tabelle 1 konnten dabei völlig außer Betracht bleiben, weil die Intensitäten im allgemeinen schon bei Winkeln von 30—40° auf Null abgesunken sind.

In den Abb. 7a—c sind drei solche Richtungsverteilungskurven wiedergegeben, wie sie für eine Viskoseseide, eine Kupferseide und eine Fortisanseide erhalten wurden.

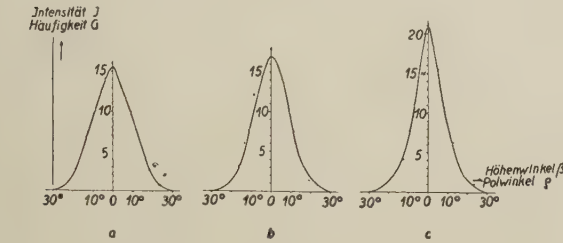


Abb. 7 Richtungsverteilungskurven der Kristallitachsen um die Faserachse. a) Viskose-, b) Kupfer-, c) Fortisan-Seide

Da die Flächen unter ihnen auf gleiche Größe gebracht wurden, geben schon die verschiedenen Höhen ein Maß für die verschiedene Vollständigkeit der Orientierung. Aber auch die Kurvenformen lassen z. B. bei Viskose (a) und Kupferseide (b) deutliche Unterschiede erkennen. Aber auch bei Fasern, die nach dem gleichen Verfahren hergestellt wurden, findet man verschiedene Kurvenformen. So werden auch bei Kupferseiden annähernd dreieckige Kurven erhalten, wenn sie außerhalb des Spinntrichters noch nachgestreckt werden. Besonders aber fällt die außerordentliche Schärfe der Richtungsverteilungskurve (c) für die englische Fortisanseide auf, die als Azetatstreckseide gesponnen und nachträglich zu Hydratzellulose verseift wird. Die Entfernung der voluminösen Azetylgruppen gibt dabei unter geeigneten Bedingungen offenbar Gelegenheit zu einer nachhaltigen Vergütung der Orientierung.

Zur Kontrolle des Verfahrens wurde die Richtungsverteilung in einer Kupferseide aus fokussierten Aufnahmen sowohl des Reflexes 020 als auch des Reflexes 040 abgeleitet. Beide Kurven stimmen gut überein. Zugleich wurde in beiden Fällen der außerhalb des Bragg'schen Winkels liegende Flächenanteil der Verteilungskurven bestimmt. So konnte der Prozentsatz der Kristallite erfasst werden, der bei der üblichen senkrechten Faseraufnahme zur Reflexion beitragen kann. Er ergab sich bei 020 zu 32%, bei 040 zu 8%, und daraus folgen die oben schon ge-

gebenen Zahlen für die Intensitätssteigerung durch die Fokussierung mit 3-fach für 020 und 12-fach für 040.

3. Achsenorientierung

In der Tab. 2 sind die Verteilungskurven der Abb. 7 durch verschiedene Winkelmaße gekennzeichnet. Die zweite Spalte enthält die Halbbreiten, d. h. die halbe Winkelbreite an der Stelle halber Maximalintensität. In Spalte 3 sind die sog. Integralbreiten wiedergegeben, die sich aus dem halben Quotienten von Fläche und Höhe berechnen. Die vierte Spalte enthält den Absolutwert der mittleren Schwankung der Kristallitachsen um die Faserachse. Diese wurde aus der mittleren quadratischen Schwankung $\sin^2 \beta$ abgeleitet, die nach Hermans (7) berechnet wurde:

$$\overline{\sin^2 \beta} = \frac{\int_0^{\pi/2} J_{\beta} \cdot \sin^3 \beta \cdot d\beta}{\int_0^{\pi/2} J_{\beta} \cdot \sin \beta \cdot d\beta}$$

Da der $\sin \beta$ bei den vorkommenden Winkel mit genügender Näherung noch als lineare Funktion von β betrachtet werden kann, konnte daraus

$$|\sin \beta| = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \sqrt{\overline{\sin^2 \beta}}$$

und schließlich $|\beta|$ ermittelt werden. Spalte 5 schließlich enthält den oben schon besprochenen Hermansschen Orientierungsfaktor f_r , der den erreichten Prozentsatz der ideal-vollkommenen Orientierung angibt.

Tabelle 2
Verschiedene Maße für die Achsenorientierung

	Halbbreite β_h	Integralbreite β_i	mittlere Schwankung $ \beta $	Orientierungsfaktor f_r
Viskoseseide	12,0°	12,3°	10,5°	0,922
Kupferseide	10,5°	11,1°	10,3°	0,925
Fortisanseide	8,0°	8,8°	9,8°	0,932

Wie die Tab. 2 zeigt, reagieren die Halbbreite und die Integralbreite empfindlicher, als die mittlere Schwankung oder der Orientierungsfaktor. Wenn auch, der möglichen Abweichungen der Verteilungskurven von den Gauss'schen Kurven wegen, allein den letzteren eine eindeutige physikalische Bedeutung zukommt, so möchten wir doch der größeren Spezifität wegen den ersteren zur Kennzeichnung der erreichten Achsenorientierung den Vorzug geben. Unter diesen wieder glauben wir, uns der bequemeren Messung wegen für die Halbbreite ent-

scheiden zu sollen, und möchten deshalb vorschlagen, in Analogie zur Verwendung der azimutalen Halbbreite α_h des Äquatorreflexes A_0 als Maß für die „Blättchenorientierung“ die Halbbreite β_h des Meridianreflexes I_{10} als Maß für die „Achsenorientierung“ einzuführen.

C. Zusammengesetzte Orientierungsparameter

1. Orientierungsverhältnis α_h/β_h

Die beiden Orientierungsparameter β_h und α_h , die die Einstellung der Achsen und der Blättchenflächen kennzeichnen, setzen uns nun in den Stand, den vorherrschenden Mechanismus der Deformation bei der Verstreckung zu erkennen, d. h. zu entscheiden, ob dabei eine gleichmäßige Ausrichtung aller Flächen mit den Achsen oder eine bevorzugte Ausrichtung der Blättchenflächen eintritt. Baule u. Kratky (3) haben schon länger auf eine solche Möglichkeit und auf ihre Bedeutung hingewiesen. P. H. Hermans⁹⁾ gelang es, schon dem qualitativen Vergleich der Intensitätsverteilungen der Flächen 101 und $10\bar{1}$ einen wichtigen Hinweis auf den vollkommen verschiedenen Verlauf des Streckvorganges in gewöhnlicher Viskoseseide und in Lilienfeldseide zu entnehmen. Während bezüglich aller physikalischer Konstanten wie Dichte, Brechungsexponent und Doppelbrechung oder Sorptionsvermögen und — wie wir heute wissen — auch bezüglich des kristallinen Anteiles (6) keinerlei wesentliche Unterschiede festgestellt werden konnten, die ein Verständnis für die so verschiedenen textilen Eigenschaften beider Fasern ermöglichen würden, zeigt sich ein solcher bezüglich des Streckvorganges, der bei gewöhnlicher Viskose unter deutlichem Zurückbleiben der Orientierung der Fläche $10\bar{1}$ (Reibfläche der Streichholzschachtel) gegenüber der Fläche 101 (Ansichtsfläche), d. h. unter deutlicher Bevorzugung der Blättchenorientierung erfolgt, während bei Sedura beide Intensitätsverteilungskurven praktisch zusammenfallen, also eine ausgesprochene Achsenorientierung vorliegen muß.

Nachdem wir nun über zahlenmäßige Parameter für beide Orientierungen verfügen, sollte es durch ihre Zusammenfassung möglich sein, den Orientierungsvorgang auch seiner Qualität nach durch eine Zahl zu kennzeichnen. Wir wählen dazu das Ver-

hältnis α_h/β_h und bezeichnen es als „Orientierungsverhältnis“. Da α_h umso kleiner ist, je geringer die Schwankung der Blättchennormalen der Kristallite um die Senkrechte auf der Faser ausfällt, und da β_h in gleicher Weise mit der Schwankung der Kristallitachsen um die Faserchse zusammenhängt, kommt in dem Quotienten α_h/β_h das Verhältnis von Achsenorientierung und Blättchenorientierung zum Ausdruck. Es hat einen kleinen Wert, wenn die Blättchen Ebenen bevorzugt eingestellt sind, während die Achsen noch stärker streuen, und es erreicht den Wert 1, wenn ein solches Vorseilen der Einstellung der Blättchen Ebenen oder eine Behinderung der Einstellung der Achsen nicht statthat. Und wenn im Ausnahmefalle auch Werte erreicht werden, die größer als 1 sind, so liegt das daran, daß die räumlichen Verteilungen der Blättchennormalen und der Kristallitachsen in verschiedener Weise von einer Wahrscheinlichkeitsverteilung abweichen können.

Trotzdem hat das Orientierungsverhältnis sich als neuartiger Orientierungsparameter bewährt. Es hat sich gezeigt, daß ein Verstreckungsvorgang, der durch einen Wert des Orientierungsverhältnisses unter 1 charakterisiert ist, der also unter Bevorzugung der Blättchenorientierung verlaufen ist, zwar eine Faser mit hoher Festigkeit ergeben kann, dabei aber eine so starke Erniedrigung der Bruchdehnung mit sich bringt, daß die Brauchbarkeit der Faser auf einige spezielle Fälle eingeschränkt wird. Auf der anderen Seite findet sich die Bruchdehnung einer Faser mit einem Orientierungsverhältnis nahe gleich 1 bei gleicher Festigkeit wesentlich höher. Als Beispiel dafür sind in Abb. 8 die Werte des Orientierungsverhältnisses und der mittleren Bruchdehnung (d. h. der Mittelwerte der Bruchdehnungen im trockenen und im nassen Zustand) für einige Kupferseiden aufgetragen, die außerhalb des Trichters in verschiedener Weise behandelt wurden, deren Reißfestigkeiten aber sämtlich praktisch gleich sind (etwa 190 g/100 den). Mit der Zunahme der Orientierungsverhältnisse von 0,80 auf 1,25 ist dabei eine Steigerung der mittleren Bruchdehnung von 14 auf 30% verbunden. Danach ist ein Verstreckungsvorgang, der zu einem hohen Werte des Orientierungsverhältnisses führt, als günstig zu bezeichnen.

Das wird auch durch die oben schon erwähnten Verhältnisse an der Lilienfeldseide bestätigt; denn ebenso so auffallend, wie das Fehlen einer bevorzugten Blättchen-

⁹⁾ P. H. Hermans, Contribution to the Physics of Cellulose Fibres (Amsterdam 1946) 166 ff.

orientierung, ist das Konstantbleiben der Bruchdehnung bei der starken Verstreckung, durch die Festigkeiten bis über 500g/100 den oder 70kg/mm² erreicht werden.

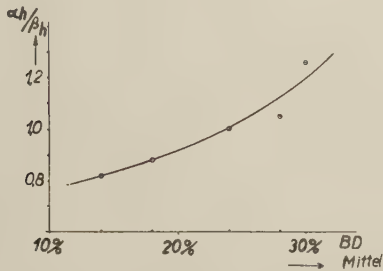


Abb. 8 Orientierungsverhältnis und Bruchdehnung bei verschieden nachbehandelten Kupferseiden

Ebenso erklärt sich die Diskrepanz, die bisher zwischen der, dem Röntgenbefund nach, sehr guten Orientierung und den schlechten Eigenschaften trocken gedehnter Fäden bestand. Trotz guter Blättchenorientierung ist die Achsenorientierung schlecht, das Orientierungsverhältnis also klein und der Faden spröde. Ursache dafür ist die Behinderung der Achsenorientierung durch gegenseitige Blockierung wegen der fehlenden Quellung, die die Blättchen infolge des auf sie ausgeübten Zwanges überwinden. Wir werden das später bestätigen, wenn wir die Verstreckungsvorgänge während der Koagulation und im fertig koagulierten Zustande vergleichen.

Auch bei sehr hohen Verstreckungen, wie man sie vielfach anstrebt, um erhöhte Festigkeiten zu erreichen, treten kleine Werte des Orientierungsverhältnisses in Verbindung mit kleinen Beträgen der Bruchdehnung auf. Gerade hier muß also die Gefahr einer bevorzugten Blättchenorientierung beachtet werden, wenn die Vorteile des Gewinnes an Festigkeit nicht durch die Einbuße an Bruchdehnung wieder aufgehoben werden sollen. In Tab. 3 sind die Orientierungsparameter und die Textilwerte einiger hochverstreckter und anschließend verseifter Azetatseiden wiedergegeben. Bei den beiden ersten Proben hat die Verseifung noch nicht zu einem hinreichenden Orientierungsverhältnis geführt. Bei der Probe III (Fortisan) ist das aber durchaus der Fall, und damit zeigt diese Faser eine Bruchdehnung von immerhin noch 7% bei der hohen Festigkeit von 500 g/100 den. Dabei ist, wie die Tabelle 3 genau so wie die oben schon gegebene Richtungsverteilungskurve (Abb. 7c) erkennen läßt, der entscheidende Schritt durch

die Verbesserung der Achsenorientierung gemacht worden. Auf die beiden letzten Spalten der Tabelle kommen wir gleich zurück.

Tabelle 3

Orientierungsparameter und Textilwerte x einiger Proben verseifter Azetatstreckseiden

Probe	Textilwerte		Orient. Parameter			Güte-Werte	
	Festigkt.	Dehng.	α_h	β_h	Verhältnis	Textil	Orient.
I	362	6,8%	9,5°	12,3°	0,77	24,6	0,063
II	372	7,7	9,3	11,5	0,81	28,6	0,081
III	500	7	8,0	8,0	1,00	35	0,125

(Fortisan)

Die zahlenmäßige Aussage des Orientierungsverhältnisses ist so genau, daß mit ihrer Hilfe willkürliche und unwillkürliche Änderungen in dem kombinierten Koagulations- und Streckvorgang der Kupferseide erfaßt werden konnten. Im ersten Falle zeigte sich bei größerem Orientierungsverhältnis jedesmal auch die Bruchdehnung und, wenn β_h genügend klein gefunden wurde, auch die Reißfestigkeit erhöht. Im zweiten Falle konnten quantitative Unterschiede erkannt werden, die bisher auf keine Weise nachgewiesen, sondern nur mehr oder weniger erfüllt werden konnten.

3. Orientierungsgüte α_h/β_h^2

Nach einer Faustregel kann man die „textile Güte“ einer Faser im groben etwa durch das Produkt aus ihrer spez. Reißfestigkeit und ihrer prozentualen Bruchdehnung kennzeichnen. Nach dem oben besprochenen Zusammenhang zwischen dem Orientierungsverhältnis α_h/β_h^2 und der Bruchdehnung und nach der bekannten Beziehung zwischen der Orientierung und der Reißfestigkeit, wobei wir jetzt natürlich $1/\beta_h$ als Maß für die Achsenorientierung einzusetzen haben, kann man das Produkt dieser beiden Orientierungsparameter, also die Größe α_h/β_h^2 entsprechend als „Orientierungsgüte“ bezeichnen. Dabei mißt der erste Faktor die Qualität, der zweite die Quantität des erreichten Orientierungszustandes. Die beiden letzten Spalten der Tab. 3 bestätigten dann auch, daß in dieser Orientierungsgüte ein Parameter gefunden ist, der mit der textilen Güte parallel läuft. In dieser Beziehung wird bei der ausführlichen Besprechung einiger typischer Verstreckungsvorgänge noch weiteres Material beigebracht werden, das die Einführung dieses Parameters zu rechtfertigen geeignet ist.

Wir sind uns dabei aber über die durchaus unzureichende Kennzeichnung der tex-

tilen Güte durch Reißfestigkeit und Bruchdehnung klar. Insbesondere muß bemängelt werden, daß die Querfestigkeit, die für die praktische Brauchbarkeit einer Faser häufig von entscheidenderer Bedeutung ist als die Längsfestigkeit, hierin nicht berücksichtigt ist. Daher darf die Aufgabe, den noch unbekannten Zusammenhang zwischen der Querfestigkeit und den Strukturgrößen einer Faser aufzufinden, nicht aus dem Auge verloren werden.

D. Gitterstörungen

Man muß deshalb das Augenmerk immer noch auf neue Einzelheiten des Röntgendiagramms einer Faser richten. So fiel uns z. B. auf, daß das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten des Doppelreflexes A_3, A_4 auf dem Äquator sowohl als auch ihre (radiale) Linienbreite von Faser zu Faser auffallende Unterschiede aufweisen kann. Die Verbreiterung eines Reflexes kann nun sowohl durch die Abnahme der Häufigkeit der Aufeinanderfolge der betreffenden Kristallfläche, d. h. der Ausdehnung der Kristallite in der Richtung senkrecht dazu, bedingt sein als auch durch Gitterstörungen. Wenn aber

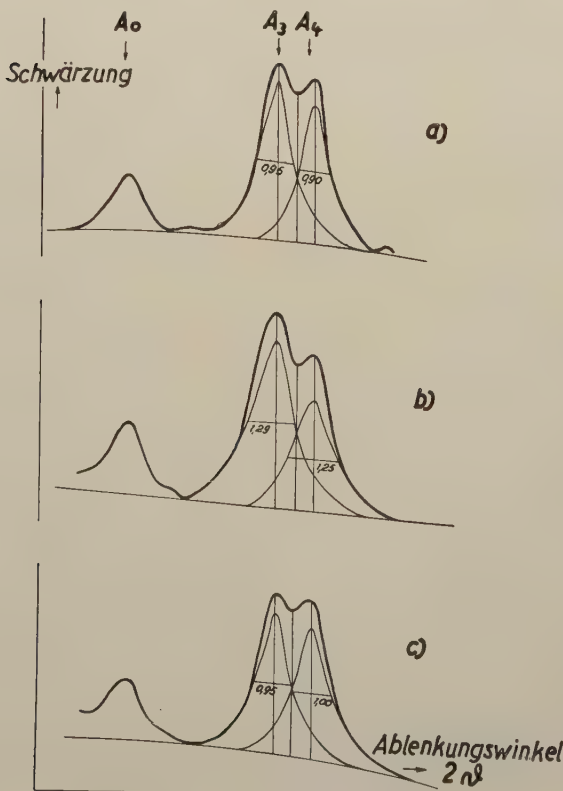


Abb. 9. Äquatoriale Schwärzungskurven der Faserdiagramme verschiedener Kupferseiden. a) Kupferseide I, b) Kupferseide II, c) Kupferseide II gedämpft

gleichzeitig auch Änderungen der Intensitätsverhältnisse auftreten, so muß man in erster Linie an solche Störungen denken. Wir konnten nun bei den schon der Darstellung in Abb. 8 zugrundegelegten Kupferseiden eine solche Korrelation feststellen.

In Abb. 9 sind die radialen Schwärzungskurven längs des Äquators für drei verschiedene Kupferseiden dargestellt.

Sie lassen deutlich erkennen, daß bei der Probe II eine Vergrößerung sowohl des Intensitätsverhältnisses J_3/J_4 als auch der Linienbreite ϑ_h aufgetreten ist. Dabei spricht die Beobachtung, daß diese Anomalien nach $1/2$ stündigem Einbringen der Probe in Wasserdampf verschwunden sind (Kurve c), eindeutig dafür, daß es sich hierbei um die Auswirkung von Gitterstörungen handelt, die durch das Tempern in Wasserdampf ausgeglichen worden sind.

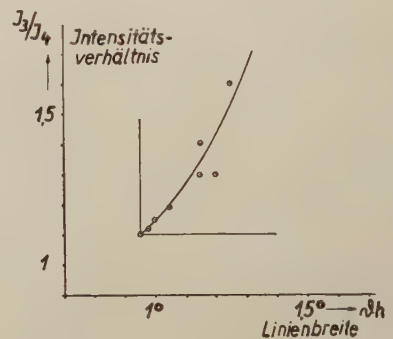


Abb. 10. Korrelation zwischen der Linienbreite und dem Intensitätsverhältnis der Komponenten des Doppelreflexes A_3, A_4 bei verschiedenen Kupferseiden

Abb. 10 zeigt die bestehende Korrelation zwischen der Linienbreite und dem Intensitätsverhältnis. Da die normalen Werte der Linienbreite unter unseren Aufnahmebedingungen etwa 1° betragen und da auch das Intensitätsverhältnis J_3/J_4 in normalen Fällen nahe gleich 1 gefunden wurde, können wir den Ausdruck $J_3/J_4 \cdot \vartheta_h - 1$ als Maß für die Störung benutzen. Und der lineare Zusammenhang, den wir zwischen dieser Störung und der Schrumpfung der Fasern im Weltzienschen Rohr finden konnten, berechtigt uns sogar vielleicht dazu, die Störungen als „innere Spannungen“ zu bezeichnen. Natürlich wird auch dieser Strukturparameter seine Berechtigung erst noch zu beweisen haben. Sein Verlauf in den im Folgenden beispielhaft behandelten Streckvorgängen spricht aber jedenfalls nicht gegen diese Deutung.

E. Darstellung einiger typischer Verstreckungsvorgänge

Wir wollen nun diese neuen Strukturparameter zur Darstellung einiger typischer Streckvorgänge benutzen. In den folgenden Abbildungen 11—13 sind der Streckprozeß im Spinntrichter der Kupferseide, ihr Nachstreckprozeß außerhalb des Trichters und der Streckvorgang der Viskoseseide im Zweibadverfahren behandelt. Auf den linken Hälften sind jedesmal die Meßgrößen der Orientierung $1/\alpha_h$ und $1/\beta_h$ und die Meßgrößen der Gitterstörung J_3/J_4 und ϑ_h als Funktion der Verstreckung dargestellt worden. Wir wählen dabei für die Darstellung der Blättchenorientierung und der Achsenorientierung die reziproken Werte der Halbbreiten α_h und β_h , um Parameter zu haben, die mit zunehmender Orientierung wachsen. In den rechten Hälften der Abbildungen kommt dann die Abhängigkeit der abgeleiteten Größen Orientierungsverhältnis, α_h/β_h und Orientierungsgüte α_h/β_h^2 sowie der inneren Spannung ($J_3/J_4 \cdot \vartheta_h - 1$), zum Ausdruck.

a) Verstreckung der Kupferseide im Trichter

Beim Streckvorgang im Spinntrichter besteht keine Möglichkeit, den Grad der Verstreckung etwa in Prozenten anzugeben. Durch die Arbeiten von Elsaesser¹⁰⁾ ist es aber möglich geworden, die Zugspannung zu berechnen, die im sog. optimalen Koagulationszustand, d. h. in dem Zustand, in dem die Strukturbildung im wesentlichen vor sich geht, wirksam ist. Im übrigen handelt es sich bei dem hier zugrundegelegten Fasermaterial um die gleiche Versuchsserie (Bemberg K-Serie), über die wir schon früher (4) berichtet haben. Sie wurde von Elsaesser in der Absicht hergestellt, Fasern zu erhalten, für deren Strukturbildung nur die im Trichter wirkenden Kräfte wirksam, die also außerhalb des Trichters möglichst keinen Kräften mehr ausgesetzt waren. Das wurde dadurch erreicht, daß von jeder Nachstreckung abgesehen und die unumgängliche Umlenkrolle möglichst groß gewählt und von dem aus dem Trichter austretenden Fällwasser angetrieben wurde.

Die Kurven auf der linken Seite der Abbild. 11 lassen erkennen, daß im Trichter Achsenorientierung und Blättchenorientierung beide kräftig und konform ansteigen. Die Achsenorientierung liegt dabei sogar über der Blättchenorientierung. Ferner fin-

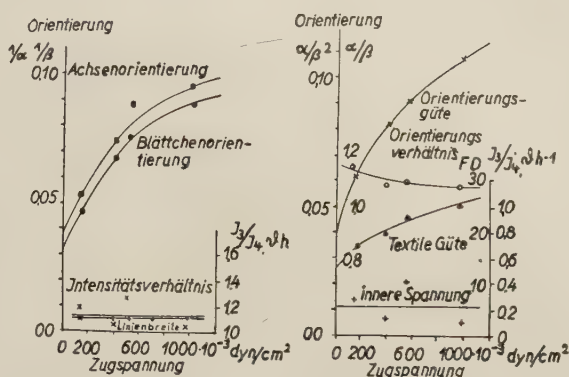


Abb. 11 Der Streckvorgang der Kupferseide im Spinntrichter

den sich das Intensitätsverhältnis der Komponenten des Äquatorordoppelreflexes A_3 , A_4 und ihre Linienbreiten nahe dem normalen Wert 1 und zeigen keinerlei Veränderung durch die Streckung.

Die Folgen, die die rechte Kurve der Abbild. 11 zeigt, sind ein hohes Orientierungsverhältnis, das mit wachsender Verstreckung nur ganz wenig absinkt, und eine kräftig ansteigende Orientierungsgüte. In der gleichen Weise nimmt auch die „textile Güte“ zu. Die „innere Spannung“ ist dabei mit 0,2 sehr klein und bleibt unverändert. Im Ganzen also ergibt sich für die Streckung im Spinntrichter das Bild eines recht günstig verlaufenden Streckvorganges.

b) Nachstreckung der Kupferseide außerhalb des Trichters

Ganz anders wirken sich jedoch die Kräfte aus, die an dem fertig koagulierten sog. Blaufaden außerhalb des Trichters angreifen. Das zeigen die Messungen an einer Nachstreckserie, die die Bemberg-Forschungsgesellschaft uns noch im Jahre 1944 freundlicherweise zur Verfügung gestellt hatte.

Bei der Streckung des fertigen, wenn auch noch hochgequollenen Fadens wird wohl noch eine weitere Verbesserung der Blättchenorientierung erreicht (Abb. 12, linke Seite). Die Achsenorientierung aber liegt hier schon ohne Nachstreckung, d. h. allein als Folge der bei der betriebsmäßigen Umlenkung ausgeübten Kräfte, unter der Blättchenorientierung und erfährt durch die wachsende Nachstreckung keinerlei Verbesserung mehr. Dadurch wirkt die Nachstreckung erniedrigend auf das Orientierungsverhältnis und ebenso auf die Orientierungsgüte. Das also ist der strukturelle Grund dafür, daß durch eine Nachstreckung die textile Güte erniedrigt, d. h. die Zunahme der Reißfestigkeit durch die Abnahme der Bruchdehnung überkompensiert wird. Weiter werden diese

¹⁰⁾ V. Elsaesser, Kolloid-Z. 112, 174 (1948); 112, 120 (1949) u. 113, 37 (1949).

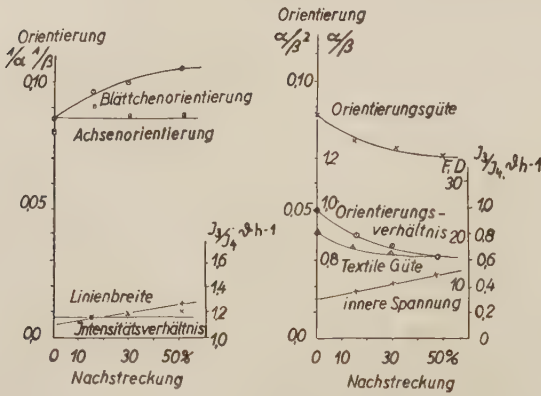


Abb. 12 Der Nachstreckvorgang der Kupferseide im Blaufadenzustand

Verhältnisse durch eine wachsende innere Spannung beleuchtet, die nach der Umlenkung bereits 0,3 beträgt und bei 50proz. Nachstreckung auf 0,5 angestiegen ist. Hierin kommt die gegenseitige Blockierung der Kristallite, durch die die Ausrichtung der Achsen verhindert, gegen die aber die Parallelstellung der Blättchen erzwungen wird, deutlich zum Ausdruck. So erscheint also der Nachstreckvorgang der Kupferseide auch nach dem Verlauf der Strukturparameter als ausgesprochen schädlich und bestätigt damit die textilen Erfahrungen.

c) Streckung der Viskoseseide im Zweibadverfahren

Diese Versuche wurden an denselben Versuchsfäden der ehemaligen Versuchsfabrik Sydowsaue der Ver. Glanzstoff ausgeführt, die ebenfalls schon in der früheren Arbeit (4) benutzt waren. Sie führten zu dem in Abb. 13 dargestellten Ergebnis, daß Blättchenorientierung und Achsenorientierung im Viskoseprozeß zwar beide gut ansteigen, wobei die letztere aber von vornherein etwas tiefer liegt und mit wachsender Verstreckung in zunehmendem Maße zurückbleibt. Dadurch muß das Orientierungsverhältnis natürlich abnehmen; bei der Orientierungsgüte aber findet sich infolge des zwar verlangsamten, aber doch stetigen Ansteigens der

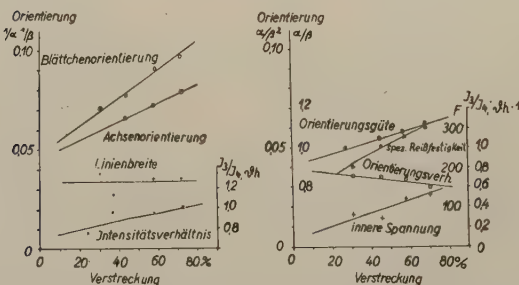


Abb. 13 Der Streckprozeß der Viskoseseide im Zweibadverfahren

Achsenorientierung trotzdem ein Anstieg mit wachsender Verstreckung. Was die textilen Daten angeht, so liegen die Festigkeiten schon bei geringen Streckungsgraden ziemlich hoch und steigen weiter gut an. Die zugehörigen Dehnungswerte waren leider aber nicht bekannt und konnten an den geringen noch zur Verfügung stehenden Fadenresten auch nicht mehr bestimmt werden. Im allgemeinen aber ist die Abnahme der Bruchdehnung in Übereinstimmung mit der festgestellten Abnahme des Orientierungsverhältnisses beim Viskoseprozeß nicht unerheblich, so daß der dargestellte Anstieg der Festigkeitskurve durch die Multiplikation ziemlich weitgehend aufgehoben werden könnte. Die Orientierungsgüte steigt ja auch nur um etwa 20% an. Bemerkenswert und wohl auch in Übereinstimmung mit der Erfahrung ist die Ausbildung einer wachsenden inneren Spannung mit zunehmender Verstreckung der Viskoseseide. Die Kurve steigt hier etwa linear von 0,3 auf 0,6 an und erreicht damit den höchsten bei diesen Beispielen auftretenden Wert. Dieser Spannungszustand kommt auch schon in der dreieckigen Form der Richtungsverteilungskurve (Abb. 7a) zum Ausdruck, auf die wir dort hingewiesen haben.

Nach diesem Sachverhalt erscheint die Strukturausbildung durch den Streckprozeß bei der Viskoseseide eher ungünstiger als bei Kupferseide. Für das textile Ergebnis trifft das aber ebensowenig zu, wie umgekehrt aus der kleineren Festigkeit bei gleicher Blättchenorientierung (4) nicht auf eine Unterlegenheit der Kupferseide geschlossen werden darf. Wir erkennen daraus, daß mit der Beschreibung des Orientierungszustandes allein, selbst wenn diese in so eingehender und quantitativer Weise erfolgt, wesentliche Punkte der Faserstruktur immer noch unerfaßt bleiben. Aber abgesehen davon sind die neuen Parameter doch wohl geeignet, neue Einblicke in den Vorgang der Strukturausbildung durch den Streckvorgang zu geben und dadurch Abwandlungen und Verbesserungen anzuregen.

Zusammenfassung

Messung der Orientierung der Kristallite in

1. Es wird darauf hingewiesen, daß die einer künstlichen Zellulosefaser mit Hilfe der azimutalen Halbbreite α_h des Äquatorreflexes A_0 eine Aussage nur über die Orientierung der Blättchenebenen 101 gestattet. Die durch α_h gemessene Orientierung wird deshalb als „Blättchenorientierung“ bezeichnet.

2. Mit Hilfe einer Fokussiermethode gelingt es, Aufnahmen des Meridianreflexes Π_0 der Fläche 020 zu erhalten, aus denen die vollständige Richtungsverteilungskurve der Kristallitachsen um die Faserachsen abgeleitet werden kann. Die Halbbreite β_h dieser Kurve kann als Maß für die „Achsenorientierung“ benutzt werden.

3. Aus diesen beiden Orientierungsparametern wird das „Orientierungsverhältnis“ a_h/β_h gebildet, dessen Wert um so tiefer unter 1 liegt, je mehr die Verstreckung nur zu einer Parallelstellung der Blättchenflächen statt der Kristallitachsen zur Faserachse geführt hat. Dieses Verhältnis hat sich als ein sehr charakteristischer und empfindlicher Strukturparameter erwiesen. Größere Unterschiede des Orientierungsverhältnisses äußern sich auch in der Bruchdehnung, die bei glei-

cher Festigkeit umso höher gefunden wird, je größer das Orientierungsverhältnis ist.

4. Anstelle der Blättchenorientierung ($1/a_h$) wird die Achsenorientierung ($1/\beta_h$) in Verbindung mit der Reißfestigkeit gebracht und in Analogie zu dem Produkt aus Reißfestigkeit und Bruchdehnung, das als ein grob-überschlägiges Maß für die „textile Güte“ gilt, das Produkt a_h/β_h^2 aus Orientierungsverhältnis und Achsenorientierung als „Orientierungsgüte“ bezeichnet. Beide Gütewerte zeigen einen angenähert konformen Verlauf.

5. Der Streckvorgang der Kupferseide im Spinntrichter, ihre Nachstreckung außerhalb des Trichters und der Streckprozeß der Viskoseseide im Zweibadverfahren werden mit Hilfe der neuen Parameter dargestellt. Dabei ergeben sich charakteristische Unterschiede.

Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Furfurfabriken Bayer, Leverkusen

Sphärolithische Struktur synthetischer Hochpolymerer

Von W. Brenschede

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Juli 1949)

A. Einleitung

Synthetische Hochpolymere, wie Polyamide, Polyester, Polyvinylverbindungen, Polyurethane u. a. zeigen die Eigenschaft, bei schnellem Abkühlen aus klarer Schmelze klar, bei langsamem Abkühlen dagegen trübe zu erstarren. Das Auftreten dieser Trübungen hat man bisweilen auf die Bildung kristalliner Bereiche zurückgeführt, die in der amorphen Grundmasse eingebettet, Ursache ihrer optischen Inhomogenitäten sein sollten. Diese Ansicht ließ sich stützen einmal durch die aus anderen Erfahrungen bekannte Tatsache, daß Körper dieser Klasse überhaupt sehr zur Ausbildung kristalliner Ordnung neigen (Mizellarstruktur), andererseits dadurch, daß diese Trübungen unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren in jeder Lage Aufhellung bewirken, wonach regellos verteilte optisch anisotrope Gebilde vorliegen müssen, deren Größe die Lichtwellenlänge überschreitet.

Durch sorgfältiges Abkühlen aus der Schmelze gelingt es in der Regel, diese optischen Inhomogenitäten zu einer mikroskopisch auflösbaren Größe anwachsen zu lassen. Unter dem Polarisationsmikroskop sieht man dann in dünnen Schichten dieser Proben unregelmäßige Strukturen, zusammengesetzt aus hellen und dunklen Feldern

(bis zu 100μ Größe), die mittels eines Kompensators oder durch Drehen des Objektisches um 90° als doppelbrechend zu erkennen sind. Hin und wieder nehmen diese Strukturen aber regelmäßige Gestalt an, und man bekommt dann entweder ein dichtes Gefüge schwarzer Kreuze auf hellem Untergrund oder auf unregelmäßig fein gemustertem Untergrund einzelne hervortretende Kreuze. Abb. 1a, b und c zeigen dies am Beispiel des Polyamids aus Hexamethylendiamin und Sebazinsäure. Es handelt sich hier um die aus der Kristallographie her bekannten kugeligen Einschlüsse, Sphärolithe, in denen um ein Zentrum herum eine Vielzahl doppelbrechender Elemente in radial-faserigem oder schaligem Aufbau angeordnet sind. Das Polarisationsmikroskop zeigt dann bei Durchsicht durch diese Gebilde mit orthoskopischem Strahlengang ein dunkles Kreuz auf hellem Untergrund (Sphäritenkreuz), dessen Arme mit den Schwingungsrichtungen der gekreuzten Nikols parallel verlaufen und das bei Drehung des Objektisches in der Bildebene des Mikroskops stehen bleibt.

Aus obigem geht hervor, daß die „kristallinen Bereiche“ in dem bei Hochpolymeren üblichen Sinne nicht primär Ursache der im polarisierten Licht erkennbaren Struk-

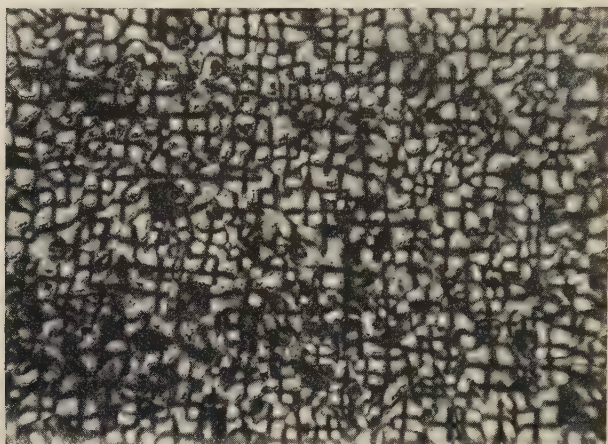


Abb. 1a

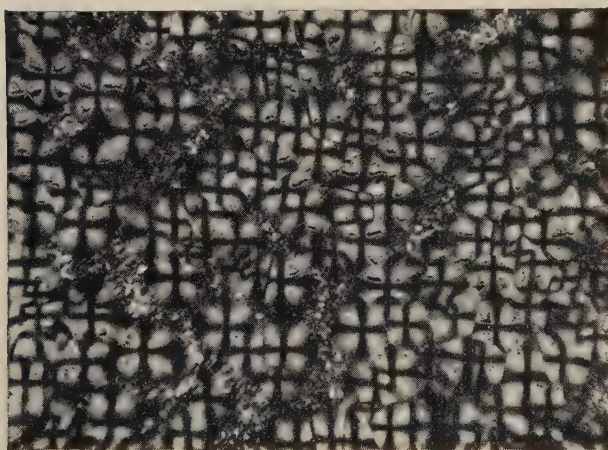


Abb. 1b

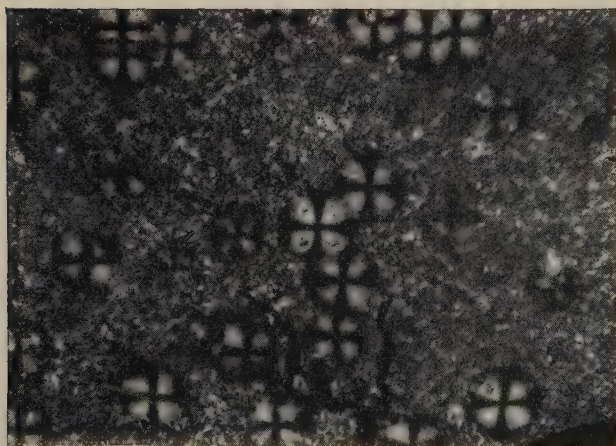


Abb. 1c

Abb. 1a–c Negative Sphärolithe in Polyamid 6/10. Vergröß. 87mal

turen sind. Ihre Größe dürfte auch zumeist weit unterhalb der Lichtwellenlänge liegen. Dagegen liegt es nahe, einen inneren Zusammenhang mit der Tendenz zur Bildung geordneter Bereiche anzunehmen, zumal in solchen Hochpolymeren, denen diese Fähigkeit abgeht (z. B. Polyvinylacetat), niemals Sphärolithe beobachtet worden sind. Dennoch ist das Vorhandensein wohlgeordneter Bezirke keineswegs notwendig zur Erklärung der optischen Effekte dieser sphärolithischen Gebilde. Die doppelbrechenden Elemente in ihnen könnten auch rein amorpher Natur sein und lediglich durch eine geringe bevorzugte Molekülorientierung zustandekommen.

Über die Beobachtung sphärolithischer Struktur in synthetischen Hochpolymeren liegen bereits mehrere Mitteilungen vor, von denen sich allerdings nur wenige mit dem optischen Charakter dieser Gebilde und ihrer Entstehungsursache näher befaßt haben. Einen interessanten Beitrag konnten wir unveröffentlichten röntgenographischen Untersuchungen von M. Herbst (Werk Oppau der früheren I. G. Farbenindustrie A. G.) aus dem Jahre 1942 entnehmen. Danach ist die Höhe der kristallinen Ordnung, erkenntlich an der Schärfe der Röntgeninterferenzringe, innerhalb eines Sphärolithen nicht verschieden von derjenigen in der sphärolithfreien Umgebung¹⁾. Dieser Nachweis gelang beim Polyamid aus Hexamethylendiamin und Adipinsäure sowie bei der Polyaminocaprinsäure durch Ausblendung eines 50μ starken Röntgenstrahls (Kupferstrahlung) in der Randzone eines Sphärolithen von 150μ Durchmesser²⁾ bei 50μ Schichtdicke. Darüber hinaus zeigen diese Aufnahmen am Sphärolith im Gegensatz zu denen an der sphärolithfreien Umgebung eine deutliche Textur, aus der geschlossen werden konnte, „daß die Molekülketten in Flächen liegen, die das Zentrum des Sphärolithen wie Zwiebelschalen um-

¹⁾ Unter sphärolithischer Umgebung ist vorsichtigerweise eine Struktur zu verstehen, die bei mikroskopischer Betrachtung zwischen gekreuzten Polarisatoren keine Sphärolithe mehr erkennen läßt.

²⁾ Der Sphärolithdurchmesser bei Polyaminocaprinsäure war offenbar geringer.

geben und zwar derart, daß die Ebene der Zickzack-Kette in diesen Flächen liegt, während im übrigen jede Lage denkbar ist³⁾. Der Grad der Orientierung in diesem Sinne ist nach Herbst möglicherweise exakt, wenn auch die Sichellängen der Röntgenreflexe sehr beträchtlich sind, denn die ausgeblendete Fläche und die Tiefe des Strahlenganges sind im Vergleich zur Größe der Sphärolithe doch so groß, daß darin liegende Radien erheblich divergieren. Was den morphologischen Aufbau der Sphärolithe betrifft, nimmt Herbst keine schalige Struktur sondern eine radialfaserige Anordnung einzelner Kristallnadeln an, gestützt auf das mikroskopische Bild, das auch im nicht polarisierten Licht radiale Strahlen zeigt. Die Molekülketten sind dann in Ebenen senkrecht zur Achse der Kristallnadeln in der oben angegebenen Weise angeordnet.

Die tangentielle Anordnung der Molekülketten im Sphärolith wird auch von M. W. D. Bryant⁴⁾ aus optischen Untersuchungen an Polyäthylen gefolgert. In Filmen eingelagerte Sphärolithe zeigten danach Brechungsindices von z. B. $n_{||}=1,515$ und $n_{\perp}=1,517$, bezogen auf den Radius. Die Messungen, die teils mit dem Abbé-Refraktometer, teils mit einem Spektrometer bei $\lambda=541,6\text{ m}\mu$ vorgenommen worden sind, beanspruchen jedoch nach Angabe des Autors keine große Genauigkeit. Sie erlauben wohl nur den Schluß, daß die Molekülketten zwar nicht exakt aber doch bevorzugt senkrecht zum Radius der Sphärolithe angeordnet sind. Die beobachtete Doppelbrechung von $\Delta n=0,002$ bis $0,003$ ist nämlich im Vergleich zu der von völlig ausgestrecktem (orientiertem) Polyäthylen mit $\Delta n=0,04$ bis $0,05$ so gering, daß eine exakte Anordnung der Molekülketten im erwähnten Sinne trotz aller Mängel des Verfahrens unwahrscheinlich ist.

³⁾ Die Hauptinterferenzen sind sichelförmig und erscheinen nicht beide äquatorial, wie dies unter den gewählten Bedingungen der Fall sein müßte, wenn die Molekülketten radial angeordnet wären, sondern nur die inneren Reflexe, die den Abstand der Molekülketten in der Zickzackebene wiedergeben. Die äußeren Reflexe sind um 90° gegen die inneren azimuthal verschoben.

⁴⁾ W. M. D. Bryant, J. Polymer. Science 2, 547 (1947).

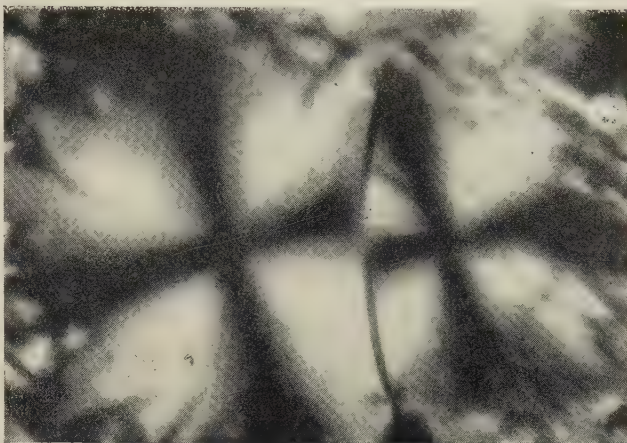


Abb. 1d Negative Sphärolithe in Polyamid 6/10 mit hyperbolischer Berührungslinie. Vergröß. 630mal

B. Messungen mit dem Polarisationsmikroskop

I. Methode

Die hier referierten Ergebnisse konnten durch eigene Beobachtungen nach einer abweichenden optischen Methode bestätigt und ergänzt werden. Durch Verwendung eines Kompensators zum Polarisationsmikroskop (in unserem Falle System Berek) gelingt es nicht nur, das Vorzeichen der Doppelbrechung der den Sphärolithen aufbauenden Raumelemente, sondern auch ihren Absolutwert zu bestimmen und zwar mit einer größeren Genauigkeit als dies nach dem von Bryant angewandten Verfahren möglich ist.

Zu diesem Zwecke wird soweit kompensiert, bis zwei diametral gegenüberliegende helle Quadranten (Vgl. Abb. 1c) bis in ihr Zentrum hinein verdunkelt sind. Sind dies die Felder, deren Verbindungslinie mit der Drehachse des Berekkompensators einen rechten Winkel bildet, so sind die den Sphärolith aufbauenden Volumelemente in Bezug auf den Radialstrahl positiv einachsiger doppelbrechend, verdunkeln die beiden anderen Quadranten, so sind sie negativ einachsiger doppelbrechend. Nach diesem Vorzeichen sollen im folgenden die Sphärolithe kurz als positiv oder negativ bezeichnet werden. Diese beiden Möglichkeiten, die unter Ausschluß anderer viel zu spezieller Annahmen verbleiben, sind in Abb. 2a und b schematisch dargestellt. Die Indikatrix stellt im Falle a ein abgeflachtes, im Falle b ein lang-

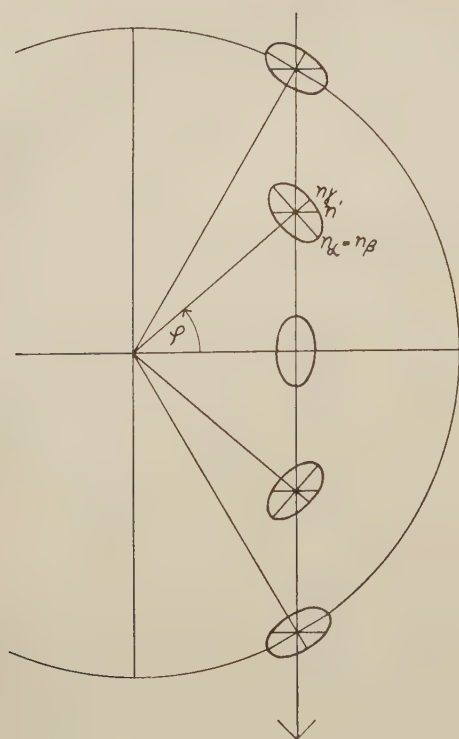


Abb. 2a

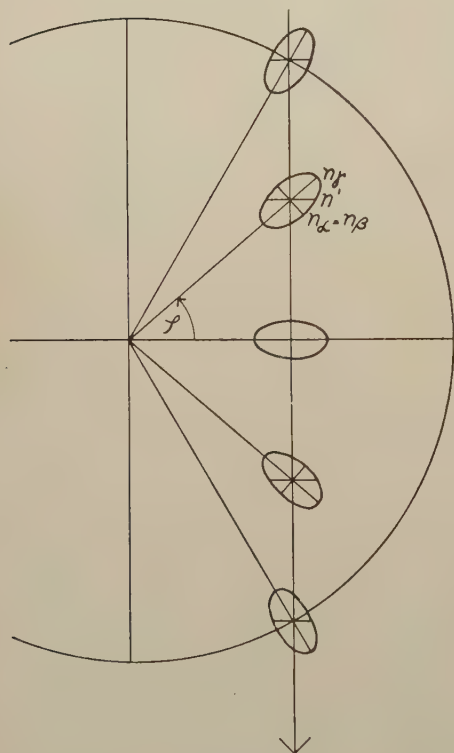


Abb. 2b

Abb. 2. Lage der Indikatrix im Sphärolith. a) Sph. negativ doppelbrechend: $n_\gamma < n_\alpha = n_\beta$; $\Delta n = n' - n_\alpha$. b) Sph. positiv doppelbrechend: $n_\gamma > n_\alpha = n_\beta$; $\Delta n = n' - n_\alpha$.

gestrecktes Rotationsellipsoid⁵⁾ dar, dessen Symmetrieachse radial zum Zentrum des Sphärolith angeordnet ist⁶⁾. Bei Durchsicht durch den Sphärolith in Pfeilrichtung erscheint die Indikatrix unter verschiedenen Winkeln φ gegen die Objekttischebene geneigt, so daß die gemessene Doppelbrechung einen Mischwert darstellen muß, der, wie die Rechnung ergab, in beiden Fällen bei 59% des Maximalwerts ($\varphi = 0$) liegt. Der hier einzusetzende Korrekturfaktor beträgt demnach 1,70.

Zur Ermittlung dieses Maximalwertes, der die gesuchte Doppelbrechung des Raumelements im Sphärolith darstellt, benötigt man eine Messung der Gangunterschiede der in Pfeilrichtung laufenden senkrecht zueinander polarisierten Strahlen und der Schichtdicke, die der Sphärolith an dieser Stelle zeigt. Letztere konnte in solchen Präparaten, in denen ein ungestörter kugelförmiger Aufbau der Sph. möglich war, ohne weiteres aus dem mikroskopisch bei Aufsicht gemessenen Durchmesser durch Multiplikation mit $\frac{1}{2} \sqrt{3}$ ermittelt werden. Nach diesem Verfahren wurde ein Teil der im folgenden beschriebenen Beobachtungen ausgewertet.

II. Ergebnisse

Die Substanz wurde auf einem Objektträger zum Schmelzen gebracht und mit einem Deckglas angedrückt. Dann wurde sie in einem Wärmeschrank auf jeweils 40° über ihren Schmelzpunkt erhitzt und anschließend mit 1,5°/min abgekühlt. Die Substanzschichtdicke konnte mit einer Mikrometerschraube ermittelt werden.

⁵⁾ Die Annahme einer Indikatrix mit zwei untereinander gleichen und einer verschiedenen Achse (die Achsen stellen die Brechungsindizes für in diesen Richtungen schwingendes Licht dar), wie sie den optisch einachsigen Kristallen zugrunde liegt, folgt aus dem kugelsymmetrischen Bau der Sphärolithe. Dennoch können die Raumelemente des Sph. mikroskopisch nicht mehr auflösbare Bezirke enthalten, deren Indikatrix drei verschiedene Achsen besitzt (optisch zweiaxige Kristalle), was für die „kristallinen Bereiche“ dieser Hochpolymeren auch durchweg zutrifft. Diese sind dann jedoch um eine ihrer Achsen regellos gelagert, und somit resultiert optisch eine Indikatrix mit zwei einander gleichen Achsen.

⁶⁾ Dies folgt aus der Tatsache, daß das Sphäritenkrenzgenau parallel den Schwingungsrichtungen der gekreuzten Nikols liegt (Abb. 1 c).

a) Polyamid aus Hexamethylendia-
min und Sebazinsäure (Polyamid
6/10). Molekulargewicht 13000, Schmelz-
punkt 212—219°.

1. Negative Sphärolithe

Abb. 1c zeigt gut ausgebildete Sphäriten-
kreuze bis zu einer Größe von 100 μ . Die
Schichtdicke des Präparates betrug 150 bis
200 μ , womit gewährleistet war, daß ein
Großteil der Sph. über genügend Raum für
einen ungestörten kugeligen Bau verfügte.
Die Messung an einer Reihe verschieden
großer, gut ausgebildeter Objekte ergab die
in der nachstehenden Tabelle angeführten,
unter Benutzung des erwähnten Korrektur-
faktors errechneten negativen Doppelbre-
chungswerte für das Raumelement.

Durchmesser des Sph. in μ	Ganguntersch. weiss. Licht in m μ	Licht-Weglänge in μ	Doppelbrechung Δn korr.
99	116,9	85	—0,0023
93	124,6	80	—0,0026
93	143	80	—0,0029
87	141	75	—0,0031
76	125	65	—0,0031
70	94	60	—0,0026
58	84	50	—0,0028
56	92	48	—0,0031
46	66	39	—0,0027
44	44	38	—0,0019
Mittel			—0,0027

Die Doppelbrechung zeigt keinen Gang
mit dem Durchmesser der Sph., woraus zu
schließen ist, daß die Raumelemente von
einheitlicher Struktur sind.

Ein anderes Präparat, dessen Schicht-
dicke nur 20 $\mu \pm 10\%$ betrug und daher
den Sphärolithen keinen genügenden Raum
zur Ausbildung einer Vollkugel bot, ergab
unter Verwendung einer einheitlichen Licht-
weglänge von 20 μ folgende unkorrigierten
Werte:

Durchmesser des Sph. in μ	Gangunterschied weiss. Licht in m μ	Doppelbrechung Δn unkorrt.
87	54	—0,0026
81	76	—0,0037
76	64	—0,0031
76	58	—0,0028
62	44	—0,0021
52	45	—0,0022
46	46	—0,0022
37	43	—0,0028
35	36	—0,0018
Mittel		—0,0026

Eine Korrektur im Sinne Abb. 2 würde,
da es sich nur um mittlere Segmente aus
den Sphärolithen handelt, lediglich Erhöhun-
gen zwischen 10% und 25% fordern, wobei
die kleineren Objekte die größere Zunahme
erfahren müßten. Auch danach würden die
Doppelbrechungen keinen nennenswerten
Gang mit dem Sphärolithendurchmesser zei-
gen. Diese Messungen führen zu dem Schluß,
daß das Wachstum der Sphärolithe auch
in kapillaren Räumen nach den verbliebenen
Richtungen hin einen ungestörten Fortgang
nimmt und das Raumelement dieselben opti-
schen Daten aufweist wie bei der Ausbil-
dung einer Vollkugel.

Liegen zwei Sph. so nah benachbart, daß
ihre Wachstumsbereiche sich überschneiden,
so bilden sich scharfe Begrenzungsflächen
aus. Im Präparat Abb. 1b, dessen Schicht-
dicke ebenfalls nur 20 μ betrug, sind diese
Flächen als Linien zu erkennen. Diese sind
in der Regel gerade und bilden dann die
Mittelsenkrechte auf der Verbindungslinie
der beiden Sphärolithenmittelpunkte. Das
heißt, daß das Wachstum benachbarter
Sphärolithe zur selben Zeit beginnt und mit
derselben Geschwindigkeit voranschreitet.
Nur in einigen wenigen Fällen (Abb. 1d)
dringt ein Sph. stärker in den Bereich des
anderen ein, was stets zur Folge hat, daß
die Berührungslinie hyperbolisch zu dem
kleineren Sph. hin gekrümmt ist. Hieraus
kann geschlossen werden, daß in diesen
Fällen das Wachstum nacheinander begon-
nen hat, aber dennoch mit gleicher Geschwin-
digkeit verlaufen ist.

In einem weiteren Versuch wurde die
thermische Beständigkeit der Sph. unter Ver-
wendung eines Heiztisches zum Mikroskop
nach C. Weygandt bestimmt. Das be-
nutzte Präparat hatte eine Schichtdicke von
43 μ und der beobachtete Sph. einen Durch-
messer von 87 μ . Die gemessenen Gangunter-
schiede wurden auf die Schichtdicke 43 μ be-
zogen und ergaben dann folgende unkorri-
gierte Werte in Abhängigkeit von der Tem-
peratur:

Temp. Heiztisch (°C):	20	50	105	130	160	190	202
$\Delta n_{\text{unkorr.}} \cdot 10^4$:	24	23	23	23	23	25	24
	205	207	212	215	219	220	221
	222	223					
	24	21	17	6,5	5,0	3	4
						1	0

Man sieht, daß das Aufheizen erst in
der Schmelzzone von 207—222° eine Ab-
nahme der Doppelbrechung bringt, begleitet
von einer am Rand her beginnenden Auf-



Abb. 3 Positive Sphärolithe in Polyamid 6/10. Vergröß. 87mal

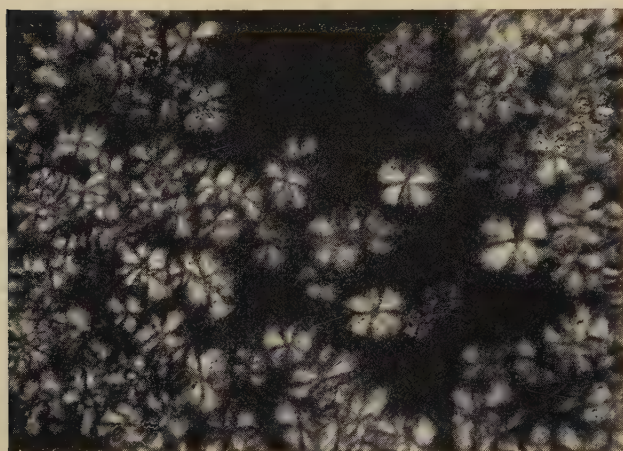


Abb. 4 Positive Sphärolithe in Polyamid 6/10 mit stark strahligem Gefüge. Vergröß. 87mal

lösung des Sphärolithen. Schon bei 115° ist der Hauptteil der Masse flüssig, während die Sph. darin sich noch wie Festkörper verhalten. Das folgt aus der Beobachtung, daß bei dieser Temperatur Gasblasen in der Substanz, die die gesamte Schichtdicke zwischen Objektträger und Deckglas einnehmen, zu wandern beginnen, dabei an den Sph. einen unüberwindbaren Widerstand finden und an ihnen zerteilt werden.

2. Positive Sphärolithe

Andere Präparate zeigen eine Vielzahl heller Einschlüsse, die im orthoskopischen Strahlengang ebenfalls ein Sphäritenkreuz tragen, wenn auch undeutlicher und verzerrter (Abb. 3). Diese erwiesen sich als positiv. Sie treten auch in unmittelbarer Nachbarschaft der oben beschriebenen negativen Sphärolithe auf. Bei einer Schichtdicke von 50μ konnten wir folgende mit dem Faktor 1,70 korrigierten Werte ermitteln:

Durchmesser 35μ , $\Delta n_{\text{korrr}} = +0,0042$

„ „ 48μ , $\Delta n_{\text{korrr}} = +0,0052$

Beim Erhitzen zeigt sich ein besonderes Verhalten. Zwischen 160° und 180° wechselt das Vorzeichen der Doppelbrechung, zwischen 210 und 215° ändert sich zudem ihre etwas unregelmäßige Gestalt und sie nehmen genau dasselbe Aussehen wie die negativen Sph. in Abb. 1c an. Kühlt man aus diesem Bereich zwischen 210° und 215° wieder ab, so machen diese, und nur diese, dieselbe Verwandlung in umgekehrter Richtung durch.

Ein weiteres Präparat, das mit nur $0,3^\circ/\text{min}$ abgekühlt worden ist, weist außer den normalen negativen Sph. solche von positivem, ausgesprochen strahligem Charakter auf (Abb. 4). Diese Gebilde verschwinden schon restlos zwischen 160° und 180° , ohne ihr Vorzeichen zu ändern oder ein anderes Aussehen anzunehmen. Beim Abkühlen treten sie nicht immer wieder auf. Die gleiche Art von Sphärolithen trifft man mitunter in dichter Folge und ausschließlich an.

b) Höhere Homologe, wie z. B. Polyamid 6/12.

1. Negative Sphärolithe

Analog Polyamid 6/10 (Abb. 1c) treten gut ausgebildete negative Sphärolithe auf. Ihre Vermessung in einer Schicht der Dicke 43μ liefert die in der nachstehenden Tabelle angegebenen

Werte. Beim Aufheizen verschwinden sie ebenfalls erst in der Schmelzzone des Materials.

2. Positive Sphärolithe

Sie treten in dichter Anordnung auf, mit erheblichen gegenseitigen Störungen. Ihre Werte sind auch in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

	Durchmesser des Sph. in μ	Ganguntersch. weiss. Licht in $m\mu$	Lichtweglänge in μ	Doppelbrechung Δn_{korrr}
1.	15	40	13	-0,0049
	14	33	12	-0,0046
	20	48	17	-0,0046
2.	41	37	35	+0,0017
	37	20	32	+0,0012
	44	21	38	+0,0009

In Parallele zum Polyamid 6/10 zeigen auch diese positiven Gebilde schon weit

unterhalb des Schmelzpunktes eine Veränderung. Ihre Struktur wird diffuser, die Doppelbrechung geht gegen 0 und wird schließlich negativ. Nach Abkühlen aus diesem Bereich werden sie in der Mehrzahl wieder positiv, einige bleiben jedoch negativ.

c) Polyamid aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure (Polyamid 6/6)
Schmelzpunkt 250°, Molgewicht 16700

Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen haben sich keine negativen Sphärolithe gebildet. Daß dies nicht grundsätzlich unterbleibt, beweisen u. a. die Untersuchungen von Langkammerer und Catlin⁷⁾, die im Polyamid 6/6 ausgezeichnete Gebilde züchten konnten, die ihrem Aussehen nach offenbar negativen Charakters sind. Dagegen entstehen hier große positive Sphärolithe von stark strahligem Charakter, insbesondere an den Wandungen kleiner Gasbläschen. Aus letzterem Grunde ist die Schichtdicke nicht bestimmbar. Es können daher lediglich ihre Durchmesser mit z. B. 70, 35, 35 μ und die zugehörigen Gangunterschiede mit 48, 37, 76 m μ zur Kennzeichnung dienen. Zwischen 240 und 245° verschwinden sie, ohne ihr Vorzeichen zu ändern.

d) Polyaminocapronsäure ergab unter den erwähnten Versuchsbedingungen lediglich eine zwischen gekreuzten Polarisatoren erkennbare sehr unregelmäßige Struktur ohne wahrnehmbare Sphäritenkreuze.

tur untersucht. Es treten in allen Fällen nur negative Sphärolithe auf. Ihre Vermessung liefert die in der Tabelle zusammengestellten Werte. Die erste Rubrik enthält die Bezeichnung des Polyurethans, wobei die erste Zahl die Anzahl der C-Atome der Diisocyanatkette, die zweite Zahl die der Diolkette angibt.

Die thermische Beständigkeit der Sphäritenkreuze fällt mit dem Schmelzbereich der Substanzen zusammen. Die gleiche Feststellung konnten auch Jenckel und Wilsing⁸⁾ am Polyurethan 6/4 treffen, wobei sie offenbar ebenfalls negative Sphärolithe vor sich hatten.

C. Schlußfolgerungen

1. Positive und negative Sphärolithe unterscheiden sich durch ihre thermische Beständigkeit: Erstere zeigen schon beträchtlich unterhalb des Schmelzbereichs ein Verlöschen ihrer Doppelbrechung, mitunter auch einen Übergang zu negativen Werten. Letztere dagegen verschwinden erst innerhalb der Schmelzzone. Die Doppelbrechung ihrer Raumelemente beruht offenbar auf zwei grundsätzlich verschiedenen Ursachen, wobei Überlagerungen beider Einflüsse vorkommen können.

2. Molekülorientierung als eine der möglichen Ursachen (Eigendoppelbrechung) kann nach vorliegenden Erfahrungen, gewonnen an gestreckten Fäden, erst in der Schmelzzone des Materials zusammenbre-

Polyurethan	Schm. der Sphärol.	Präparatschichtdicke (μ)	Durchmesser des Sphärol (μ)	Ganguntersch. m μ	Lichtweglänge (μ)	Doppelbrechung Δn korrt.
6/4	168—178°	18	21	11	18	—0,0010
		28	33	23	28	—0,0013
		46	33	21	28	—0,0012
12/4	132—138°	250	52	141	45	—0,0052
			26	70	22	—0,0051
			41	122	35	—0,0057
8/18	132—138°	130	104	81	90	—0,0015
			83	73	72	—0,0017
			81	54	70	—0,0013
12/18	121—126°	250	61	195	53	—0,0061
			104	162	90	—0,0030
			41	162	35	—0,0075

e) Polyurethane aus Diisocyanaten und Diolen

Eine Auswahl verschiedener Polyurethane^{7a)} wurde auf ihre sphärolithische Struktur untersucht.

⁷⁾ Langkammerer und Catlin, J. Polymer Science 3, 305 (1948).

^{7a)} Diese Produkte standen durch noch unveröffentlichte Arbeiten von H. Schnell für diese Untersuchungen zur Verfügung.

chen. Damit wird diese als Erklärung für das Auftreten negativer Sph. wahrscheinlich. Die Lage und Art der Indikatrix (Abbildung 2a) sowie die Tatsache, daß Polyamide und Polyurethane durch Strecken positiv doppelbrechend werden, fordern dann

⁸⁾ E. Jenckel u. H. Wilsing, Z. Elektrochem. 53, 4 (1949).

die Anordnung der Molekülketten in Kugelschalen (tangential) wobei die Richtung innerhalb dieser Flächen regellos ist. Letzteres verlangt der symmetrische Aufbau der Sphärolithe. (Quantitative Zusammenhänge werden unter 4. behandelt).—

3. Eine weitere Ursache der optischen Anisotropie sehen wir in der Formdoppelbrechung nach O. Wiener⁹⁾. Der radialfaserige Aufbau der Sphärolithe, von uns insbesondere bei den positiven Gebilden beobachtet, macht das Auftreten einer Stäbchendoppelbrechung wahrscheinlich. Voraussetzung dafür ist das Vorhandensein langgestreckter Teilchen in einem Medium von abweichendem Brechungsindex. Optische Anisotropie dieser beiden Medien, Eigendoppelbrechung, ist dabei nicht erforderlich. Die Querabmessungen müssen unterhalb der Lichtwellenlänge liegen. Diese Voraussetzungen scheinen hier insbesondere bei den positiven Sph. gegeben zu sein. Der radialfaserige Aufbau aus „Kristallnadeln“ wird auch von R. Gabler¹⁰⁾ bei Polyamid 6/6 festgestellt, wobei die Länge der Nadeln bis zu 40μ und ihre Dicke unter 1μ betragen. Ebenso schließt Bryant¹¹⁾ beim Polyäthylen auf eine radiale Anordnung, gestützt auf elektronenmikroskopische Aufnahmen von Bunn und Alcock¹²⁾. Wir nehmen an, daß beim Wachsen der Sph. zwischen den Nadeln kapillare leere oder gasgefüllte Längsspalten verbleiben, womit die Voraussetzung zur Stäbchendoppelbrechung gegeben ist. Aber auch substanzgefüllte Spalten würden die Bedingung erfüllen, sofern in ihnen die Dichte und damit der Brechungsindex unter den entsprechenden Werten der Nadeln liegt. Optisch ergibt sich damit der in Abbildung 2b skizzierte Fall, positive Sph. Die quantitativen Beziehungen werden unter 5. behandelt.

4. Vergleich der durch Molekülorientierung erreichbaren Doppelbrechungswerte (Eigendoppelbrechung) mit den an negativen Sph. gemessenen Werten. Polyamide und Polyurethane zeigen bei nahezu vollständiger Molekülorientierung (Röntgendiagramm), erzielbar durch extremes Strecken, Eigendoppelbrechungen zwischen $+0,050$ und $+0,080$. (Polyurethan 6/4: $\Delta n_{\max} = +0,078$, Polyamid 6/10: $\Delta n_{\max} = 0,053$). Die Indi-

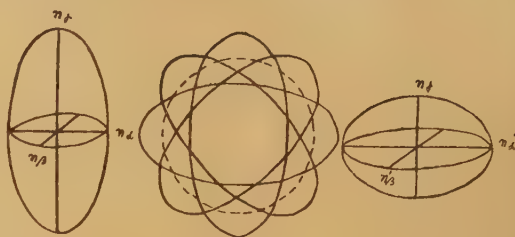


Abb. 5 a–c Übergang der Indikatrix vom Zustand vollständiger Molekülorientierung zum Zustand regelloser Lagerung der Moleküle in einer Ebene

katrix ist in Abb. 5a dargestellt. Durch Summierung von Volumelementen (Mizellen) mit in sich einheitlicher Molekülorientierung, deren optische Achsen (n_γ) regellos in einer Ebene orientiert sind (Abb. 5b), entsteht eine neue Indikatrix, ein abgeflachtes Rotationsellipsoid (Abb. 5c), dessen Achse n_γ' mit n_α übereinstimmt, während n_α' das arithmetische Mittel zwischen n_γ und n_α darstellt. Die Anordnung dieser Indikatrix im Sphärolith ist dieselbe wie in Abb. 2a ($n_\gamma' = n_\gamma$, $n_\alpha' = n_\alpha$). Für die Doppelbrechung des Raumelements im Sph. ergeben sich also bei vollständiger Orientierung im beschriebenen Sinne Werte zwischen $\Delta n' = -0,025$ und $-0,040$. Ein Vergleich mit den tatsächlich an negativen Objekten gemessenen Werten zeigt, daß diese durchweg nur den zehnten Teil betragen. Daraus ist zu folgern, daß keine strenge tangentiale Molekülorientierung vorliegt, sondern nur eine geringe Bevorzugung dieser Lagen gegeben ist. Dies gilt, sofern nicht eine starke Überlagerung mit der Stäbchendoppelbrechung stattfindet.

5. Vergleich der durch Stäbchendoppelbrechung erreichbaren Anisotropie mit den an positiven Sphärolithen gemessenen Werten. Hier können nur rohe Schätzungen als Berechnungsgrundlage dienen. Bei einem Brechungsindex von 1,500 der kompakten Substanz und einem Volumanteil der leeren Spalte von 1% errechnet sich mit Hilfe der Wienerschen Beziehung eine Doppelbrechung von $+0,0028$ (Lage der Indikatrix wie in Abb. 2b). Dagegen liefert 5% Spaltanteil bereits $\Delta n = +0,012$. Dieser Anteil dürfte kaum überschritten werden, da sonst erhebliche Abweichungen des spez. Gewichts feststellbar sein müßten. Der höchste gemessene Wert liegt, hiermit verglichen, bei $\Delta n = +0,0052$.

6. Überlagerung von Eigen- und Formdoppelbrechung liefert eine Gesamtdoppelbrechung, die sich additiv aus beiden Anteilen (Richtung bezogen auf den Radius) zusammensetzt:

⁹⁾ Ambrohn-Frey, Polarisationsmikroskop (Leipzig 1926), S. 113.

¹⁰⁾ R. Gabler, Naturwiss. 35, 284 (1948).

¹¹⁾ W. M. D. Bryant, loc. cit.

¹²⁾ Bunn und Alcock, Trans. Faraday Soc. 16, 317 (1945).

$$\Delta n_{\text{Gesamt}} = \Delta n_{\text{Form}} + \Delta n_{\text{Eigen}}$$

Der beim Polyamid 6/10 und höheren Homologen beobachtete Wechsel im Vorzeichen der Gesamtdoppelbrechung positiver Sphärolithe gibt dieser Konzeption ein hohes Maß von Wahrscheinlichkeit. Daß dieser Wechsel schon beträchtlich unterhalb des Schmelzpunktes stattfindet, läßt darauf schließen, daß bereits in diesem Temperaturgebiet die Spalten durch eine geringfügige Erweichung und Volumvergrößerung der Nadeln (Umwandlungspunkt 2. Art der amorphen Bereiche) geschlossen werden. Es verbleibt dann die Eigendoppelbrechung, die jedoch bald darauf im Schmelzbereich der Substanz zusammenbricht. Diese unterschiedliche thermische Beständigkeit der Doppelbrechungsarten bietet eine Handhabe, ihre Werte gesondert zu bestimmen. Danach dürfte die Eigendoppelbrechung im Mittel tatsächlich bei nur $-0,003$ liegen und damit die unter 3. gezogene Folgerung einer nur geringen Bevorzugung tangentialer Anordnung der Molekülketten zu Recht bestehen¹³). Ferner scheinen die negativen Sph. von vornherein ohne wesentliche Stäbchendoppelbrechung zu sein. Diejenigen positiven Sph., die beim Erhitzen keinen Vorzeichenwechsel durchmachen, haben offenbar auch keine wesentliche Eigendoppelbrechung.

7. Die Mannigfaltigkeit der Erscheinung „Sphärolith“ erfordert von Fall zu Fall genaueste Untersuchung und vorsichtigste Beurteilung. Als gesichert darf gelten, daß die Molekülketten nicht radial liegen. Die ausgeprägtesten und klarsten Objekte weisen hingegen bevorzugte tangentiale Anordnung auf. Die Entstehungsursache der Sphärolithe scheint auf den ersten Blick ebenso komplexer Art zu sein wie ihre Struktur selbst. Eine tangentiale Anordnung der Molekülketten wäre verträglich mit der Tatsache, daß erstens langkettige Moleküle sich bei Unterkühlung bevorzugt schnell senkrecht zur Kettenrichtung anlagern und zweitens eine einseitig große Wachstumsgeschwindigkeit Voraussetzung zur Entstehung von Sph. ist¹⁴). Man sollte aber auch an eine andere Möglichkeit denken, die mit der nur gering bevorzugten tangentialen Molekülorientierung besser verträglich ist: ähn-

lich wie bei einem durch Lösungsmittelentzug eintrocknenden Film die Molekülketten mitunter eine bevorzugte Orientierung in der Filmebene einnehmen¹⁵), kann hier ein analoger Vorgang in Kugelflächen um ein Zentrum herum stattfinden. Statt des Lösungsmittelentzuges haben wir hier eine Volumverminderung durch Kristallisation in submikroskopischen Bezirken. Diese liegt in der Regel bei einigen Prozent, schon wenn man allein den Übergang vom unterkühlt amorphen in den höchstkrystallinen Zustand betrachtet¹⁶). Eine solche Volumverminderung kann natürlich auch zur Bildung radialer Spalten führen, analog der Ribbildung eintrocknender Filme. Damit wäre die Entstehung positiver und negativer Sph. doch auf eine einzige Ursache zurückgeführt.

Insbesondere wird damit die Existenz solcher Sph. verständlich, deren optischer Effekt lediglich auf Spaltbildung, ohne Vorhandensein irgend einer Molekülorientierung beruht. Hier wird der Volumverminderung ausschließlich durch Spaltbildung entgegen gewirkt, während die Sphärolithmasse in sich völlig isotrop bleibt. Auch das Zusammentreffen beider Wirkungen kann verstanden werden.

Die hier gegebene Erklärung schließt das Vorhandensein einer wohlgeordneten Kristallisation in radialer Richtung aus, wie sie bisherigen Deutungen zugrunde liegt. Dennoch ist die Kristallisation eine notwendige Voraussetzung auch zu unserem Deutungsversuch: Von einem Keim ausgehend wird in der Umgebung durch Nahwirkung die Kristallisation angeregt. Dadurch entstehen, den heutigen Vorstellungen entsprechend, „kristalline Bereiche“ in einer amorphen Grundmasse, eine sog. Mizellarstruktur. Lediglich die Richtung fortschreitender Mizellbildung ist radial geordnet, die Lage der kristallinen Bereiche ist dagegen nahezu, bis auf die Wirkung des Volumeffektes, regellos¹⁷).

Für die Überlassung von Substanzproben sei auch an dieser Stelle den Herren Dr. Rinke, Dr. Lehmann und Dr. Schnell bestens gedankt.

¹⁵) F. H. Müller, Kolloid-Z. 95, 156 (1941).

¹⁶) W. Brenschede, Z. Elektrochem. im Druck.

¹⁷) Möglicherweise wird die durch diesen Volumeffekt entstandene geringe Molekülorientierung durch einen Richteffect erheblich verstärkt, den wir bei der Kristallisation schwach gestreckter Fäden beobachten konnten. Vergl. W. Brenschede, loc. cit.

¹³) Dabei sei auf die Diskrepanz mit den Untersuchungen von M. Herbst hingewiesen, der bei Polyamid 6/6 und Polyaminocapronsäure eine immerhin sehr deutliche Textur im Röntgendiagramm beobachten konnte.

¹⁴) W. Eittel, Physikalische Chemie der Silikate (Leipzig 1929), S. 294.

Zusammenfassung

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen an sphärolithischen Einschlüssen in Polyamiden und Polyurethanen ergaben, daß diese Gebilde positiven oder negativen Charakter tragen können, je nach Vorzeichen der Doppelbrechung ihrer Raumelemente bezogen auf den Radius. Quantitative Bestimmungen der Doppelbrechung, Beobachtungen der thermischen Beständigkeit und des Vorzeichenwechsels beim Erhitzen und Abkühlen führen zu der Folgerung, daß in negativen Sphärolithen die Molekülketten

bevorzugt tangential orientiert sind (Eigendoppelbrechung), während in positiven Sphärolithen über diese Wirkung hinaus der Einfluß einer radialen Spaltbildung vorherrscht (Formdoppelbrechung). Beide Effekte werden wahrscheinlich durch eine beim Wachsen der Sphärolithe stattfindende Volumenverminderung durch Kristallisation verursacht. Diese kann einmal eine Molekülorientierung in Kugelflächen um das Zentrum der Sphärolithe zur Folge haben, ähnlich der Molekülorientierung in eintrocknenden Filmen (negative Sph.), oder zur Bildung radialer Spalte führen (positive Sph.).

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover (Direktor: Prof. Dr. H. Braune)

Zur Theorie der Strukturviskosität

Von S. Peter

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Juli 1949)

Suspensionen und Lösungen von Kolloiden zeigen in vielen Fällen Fließeigenschaften, die von dem Newtonschen Ansatz über den Zusammenhang zwischen Schubspannung und Schergeschwindigkeit abweichen. Der durch das Newtonsche Gesetz definierte Viskositätskoeffizient variiert mit der Schubspannung. Allgemein können drei Gruppen von nicht-Newtonschen Flüssigkeiten unterschieden werden: a) Flüssigkeiten, deren Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit abnimmt; b) solche, deren Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit zunimmt; c) solche, die keine stationären Verhältnisse beim Fließen erreichen. Veränderungen der Viskosität nach b und c werden fast ausschließlich an hochmolekularen Stoffen in höheren Konzentrationen beobachtet. Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem weitaus häufigsten Fall a. Den beobachteten Erscheinungen wurden schon gleich bei ihrer Entdeckung Strukturbildungen in der Flüssigkeit zugeschrieben. Wo Ostwald brachte zur Bezeichnung dieses Verhaltens den Ausdruck „Strukturviskosität“ in Vorschlag.

Nach Untersuchungen von Hatschek und Jane¹⁾ zeigen Suspensionen von nahezu kugelförmigen Stärkekörnern in Paraffinöl und Tetrachlorkohlenstoff ausgeprägte Strukturviskosität, die sich mit der Konzentration ändert. Auch bei den größten von den Auto-

ren angewandten Fließgeschwindigkeiten wurden Viskositätskoeffizienten gefunden, die beträchtlich oberhalb der nach dem Einsteinschen Gesetz berechneten Werte lagen. C. M. McDowell und F. L. Usher²⁾ wiederholten die Versuche von Hatschek und Jane bei gleichzeitiger Beobachtung der Suspension im Mikroskop. Dabei wurde gefunden, daß Strukturviskosität bei Stärkekörnern nur in Verbindung mit einer Aggregation auftritt. Durch Zusatz eines Schutzkolloides (abgebauter Kautschuk oder Nitrozellulose in Konzentration von 1%) konnte die Aggregation verhindert werden. So behandelte Suspensionen zeigten in ihrer Viskosität keine großen Abweichungen von der Norm.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die Leitfähigkeit thixotroper Graphitsuspensionen mit der Verfestigung der Suspension korrespondierend zunimmt³⁾. Daraus muß gefolgert werden, daß die suspendierten Partikel durch Aneinanderhaften die Festigkeit der zum Gel erstarrten Suspension bewirken. Solche thixotropen Suspensionen zeigen nun ausgeprägte Strukturviskosität. Der Gedanke liegt deswegen nahe, daß die Abnahme der Viskosität mit wachsender Schubspannung auf eine Trennung der aneinander haftenden, suspendierten Partikel zurückzu-

¹⁾ Hatschek und Jane, Kolloid-Z. 40, 53 (1926).

²⁾ C. M. McDowell u. F. L. Usher, Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A 131, 409, 564 (1931).

³⁾ S. Peter, Kolloid-Z. 113, 29 (1949).

führen ist. So vermutete schon W. Kuhn⁴⁾, daß die Strukturviskosität speziell thixotroper Suspensionen auf die Zerrührung von kettenförmigen Aggregaten der suspendierten Teilchen zurückzuführen sei. Ähnliche Gedankengänge entwickelte C. F. Goodeve⁵⁾, der außerdem das Vorhandensein eines kinetischen Gleichgewichtes forderte aber keine in sich geschlossene Formulierung erzielte.

A. Peterlin und H. A. Stuart⁶⁾ untersuchten das Verhalten suspendierter Rotationsellipsoide in der Flüssigkeitsströmung. Ihre auf hydrodynamischen Grundlagen beruhenden Rechnungen führten zu einer Beziehung zwischen Viskosität und Schergeschwindigkeit, die qualitativ dem Verhalten des hier untersuchten Falles a entspricht. Mit Zunahme der Schergeschwindigkeit sinkt die Viskosität von ihrem Anfangswert auf einen kleineren Endwert ab. Wie im vorhergehenden Abschnitt näher ausgeführt, deuten jedoch die Erscheinungen der Thixotropie und die Strukturviskosität von Suspensionen kugeligter Teilchen darauf hin, daß in erster Linie Wechselwirkungskräfte zwischen den gelösten bzw. suspendierten Teilchen das Fließverhalten bestimmen. Eine Formulierung der Schergeschwindigkeits-Schubspannungsfunktion für den Fall bestehender Strukturviskosität soll deshalb unter der Annahme versucht werden, daß die Viskositätsänderung, die durch hydrodynamische Effekte bewirkt wird, vernachlässigbar klein ist gegenüber derjenigen Viskositätsänderung, die durch Wechselwirkungskräfte (Haftkräfte) der Teilchen bewirkt wird.

Zur Trennung zweier aneinander haften der Teilchen sei die Arbeit F erforderlich. Beim Fließvorgang sollen sich die suspendierten Teilchen in der Flüssigkeitsschicht, in der sie sich einmal befinden, mit gleicher Geschwindigkeit wie das umgebende Suspensionsmittel (Lösungsmittel) fortbewegen. Kommt nun dabei ein Teilchen in den Wirkungsbereich eines anderen der benachbarten Flüssigkeitsschicht, so wird es unter der Wirkung der Anziehungskräfte einen Arbeitsbetrag in Wärme verwandeln, der der Bindungsenergie einer Haftstelle äquivalent ist. Es ist dabei durchaus denkbar, daß auch an den Haftstellen eine oder mehrere

Schichten von Flüssigkeitsmolekeln die Teilchen trennen. Nach einer Rechnung von H. C. Hamaker⁷⁾ erreicht nämlich das aus der Summierung der van der Waals-Londonschen Kräfte resultierende Attraktionspotential zwischen zwei kugelförmigen Teilchen den Wert kT bei Zimmertemperatur schon bei einem Mittelpunktsabstand von $3,13 r_k$ (r_k = Radius des Kolloidteilchens).

Im weiteren Verlaufe werden die Partikel dann durch die Strömung aneinander vorbei transportiert und die Haftstellen wieder getrennt. Der zur Trennung erforderliche Energiebetrag muß der Flüssigkeit von außen zugeführt werden; d. h. es wird zur Aufrechterhaltung eines bestimmten Geschwindigkeitsgefälles eine höhere Schubspannung benötigt als bei völliger Abwesenheit von Anziehungskräften. In der Sekunde wird pro cm^3 zusätzlich eine Arbeitsleistung in Wärme umgesetzt, die gleich dem Produkt aus der Zahl der in der Sekunde pro cm^3 getrennten Haftstellen und dem zur Trennung einer einzigen Haftstelle erforderlichen Energiebetrage ist.

Nun ist die Zahl der in der Sekunde pro cm^3 getrennten Haftstellen dem Geschwindigkeitsgefälle und der Konzentration an Haftstellen proportional:

$$-\frac{dn}{dt} = k_1 q n \quad (1)$$

n = Konzentration an Haftstellen in cm^3
 q = Geschwindigkeitsgefälle

Für die zusätzlich in der Sekunde pro cm^3 benötigte Arbeitsleistung E' erhalten wir so:

$$E' = k_1 F q n$$

Diese der Flüssigkeit zur Aufrechterhaltung des Strömungsgefälles zusätzlich zugeführte Arbeitsleistung wird durch die Wiedervereinigung der getrennten Partikel laufend in Wärme übergeführt.

Eine Flüssigkeit befinde sich zwischen zwei parallelen Flächen. Um die im Abstand x von der ruhenden Fläche befindliche Fläche 0 mit der Geschwindigkeit $v = qx$ zu bewegen, ist die Kraft $k = \tau_0 = 0 \eta q$ erforderlich (wobei τ die Schubspannung, η den Viskositätskoeffizienten bedeuten sollen). Die pro Zeiteinheit von der zwischen den Flächen befindlichen Flüssigkeit aufgenommene Arbeit ist somit gleich:

$$\frac{dA}{dt} = k q x = \tau_0 q x = \eta 0 q^2 x$$

Diese Arbeit wird von dem Flüssigkeitsvolumen $0 \cdot x$ in Wärme verwandelt. Pro Volumeneinheit wird so in der Sekunde die Arbeit

⁷⁾ H. C. Hamaker, Physica 4, 1058 (1937).

⁴⁾ W. Kuhn, Z. physik. Chem. Abt. A, 161, 427 (1932).

⁵⁾ C. F. Goodeve, Trans. Faraday Soc. 35, 342 (1939).

⁶⁾ A. Peterlin, Z. Physik, 111, 232 (1938); Kolloid-Z. 86, 230 (1939); A. Peterlin u. H. A. Stuart, Z. Physik 112, 1 (1939).

$$E = \tau q = \eta q^2 \quad (2)$$

in Wärme verwandelt. Das gilt allgemein⁸⁾.

Die von der betrachteten Suspension in Wärme übergeführte Arbeitsleistung setzt sich nun aus dem durch die innere Reibung und dem durch die Haftkräfte übergeführten Beträge zusammen:

$$E = \tau q = \eta_0 q^2 + k_1 F n q \quad (3)$$

wobei η_0 die Viskosität der Suspension bei Abwesenheit von Anziehungskräften zwischen den suspendierten Partikeln bedeuten soll.

Für die Schubspannung τ wird so der Ausdruck

$$\tau = \eta_0 q + k_1 F n = \eta_0 \left(1 + k_1 \frac{F n}{\eta_0 q}\right) q \quad (4)$$

erhalten.

Aus reaktionskinetischen Überlegungen läßt sich nun eine Aussage über die jeweilige Konzentration an Haftstellen n in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit gewinnen. Die Häufigkeit, mit der die Teilchen durch die Fließbewegung mit einander in Wechselwirkung treten können, ist dem Geschwindigkeitsgradienten und dem Quadrate der Konzentration an Einzelteilchen proportional:

$$+ \frac{dn}{dt} = k_2 c^2 q \quad (5)$$

Ferner läßt sich die thermische Abbaugeschwindigkeit der Haftstellen in folgender Weise ansetzen:

$$- \frac{dn}{dt} = k_3 n \quad (6)$$

Außerdem bewirkt die Brownsche Bewegung eine Annäherung der Teilchen. Bei größeren Schergeschwindigkeiten wird man dabei vermuten dürfen, daß praktisch nur aus zwei Teilchen bestehende Aggregate vorhanden sind und die Zahl der momentan vorhandenen Haftstellen relativ gering ist. Unter dieser Voraussetzung kann die thermische Bildungsgeschwindigkeit von Haftstellen als quadratische Funktion der Konzentration angesetzt werden. Man erhält so:

$$+ \frac{dn}{dt} = k_4 c^2 \quad (7)$$

Im stationären Zustand ist die Summe der Abbaugeschwindigkeiten gleich der Summe der Bildungsgeschwindigkeiten:

$$(k_1 q + k_3) n = (k_2 q + k_4) c^2$$

Daraus gewinnt man für n :

$$n = \frac{(k_4 + k_2 q) c^2}{k_3 + k_1 q}$$

Dieser Ausdruck für n in (4) eingesetzt ergibt:

$$\tau = \eta_0 \left(1 + k_1 \frac{F}{\eta_0 q} \frac{(k_4 + k_2 q) c^2}{k_3 + k_1 q}\right) q \quad (8)$$

oder

$$\tau = \eta_0 \left(1 + \frac{\gamma c^2}{k_3 + k_1 q} + \frac{\delta c^2}{k_3 + k_1 q}\right) q \quad (9)$$

wobei:

$$\gamma = k_1 F \frac{k_4}{\eta_0}; \quad \delta = k_1 F \frac{k_2}{\eta_0}$$

Bei genügend großen Werten von q ist Vernachlässigung der thermischen Bildungsgeschwindigkeit möglich. Man erhält so einen Ausdruck, der der von R. V. Williamson⁹⁾ empirisch gefundenen Gleichung analog ist:

$$\tau = \eta_0 \left(1 + \frac{\delta c^2}{k_3 + k_1 q}\right) q = \eta_0 q + \frac{a}{b + q} q \quad (10)$$

mit

$$a = k_2 F c^2; \quad b = \frac{k_3}{k_1}$$

Bei großen Werten von q kann schließlich b gegenüber q vernachlässigt werden. Gleichung (10) geht dann über in:

$$\tau = \eta_0 \left(1 + \frac{a}{\eta_0 q}\right) q = \eta_0 q + a \quad (11)$$

Gleichung (11) ist identisch mit der empirisch gefundenen Bingham'schen Gleichung.

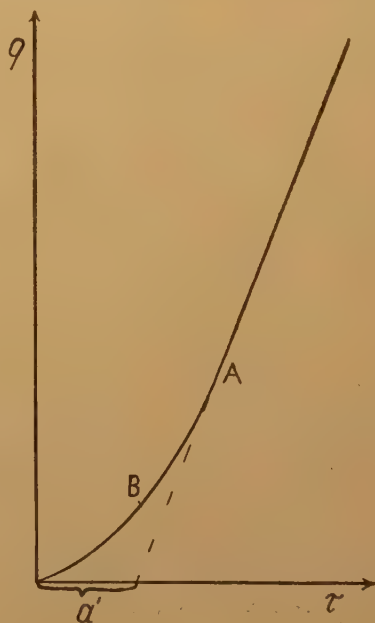


Abb. 1

In Abb. 1 ist die Fließkurve einer strukturviskosen Substanz wiedergegeben. Von A an nach größer werdenden Werten der Schergeschwindigkeit erstreckt sich der Gültigkeitsbereich der Bingham'schen Gleichung.

⁸⁾ W. Kuhn, loc. cit. 4).

⁹⁾ R. V. Williamson, Ind. Eng. Chem. 21, 1108 (1929).

chung, in Übereinstimmung mit den zur Ableitung benutzten Annahmen. Der in Gleichung (8) erhaltene Ausdruck kann darüber hinaus auch noch Gültigkeit bis zu kleineren Werten der Schergeschwindigkeit beanspruchen, wie auch R. V. Williamson an verschiedenen Beispielen bestätigt fand. Bei sehr kleinen Schergeschwindigkeiten treffen jedoch die der kinetischen Ableitung zu Grunde gelegten Annahmen nicht mehr zu, da sich dann vermutlich größere Aggregate bilden werden. Vielleicht sind damit die Beobachtungen von C. Rossi¹⁰⁾ zu erklären, der bei der Untersuchung von wässrigen Bentonitsuspensionen im Couette-Viskosimeter bei den bei dieser Methode sehr kleinen Schergeschwindigkeiten schlecht reproduzierbare Ergebnisse erhielt. Möglicherweise bilden sich unter diesen Versuchsbedingungen schon größere gelartige Bezirke aus, so daß keine statistisch definierten Verhältnisse bestehen.

Der Koeffizient a der Bingham'schen Gleichung ist nach Gleichung (11) eine Funktion des Quadrates der Konzentration. Das steht in Übereinstimmung mit Versuchsergebnissen von S. E. Arnold und C. F. Goodeve¹¹⁾, die Suspensionen von Kohleschwarz in Mineralöl untersuchten. Die Messungen wurden von den Autoren mit einem modifizierten Couette-Viskosimeter vorgenommen, das aus zwei koaxialen Kegelmänteln bestand, von denen der äußere, durch einen Motor angetrieben, mit konstanter Winkelgeschwindigkeit rotierte. Bis zur Konzentration von 8% Kohleschwarz wurde quadratische Abhängigkeit des Binghamkoeffizienten a von der Konzentration gefunden. Bei höheren Konzentrationen war jedoch der Anstieg von a mit der Konzentration größer, was von den Autoren auf die gegenseitige Behinderung der Partikel infolge der dichten Packung zurückgeführt wurde. Eigene Untersuchungen an Graphitsuspensionen in Wasser ergaben ebenfalls Zunahme des Koeffizienten a mit dem Quadrate der Konzentration¹²⁾.

Der Koeffizient a der Bingham'schen Gleichung wird von J. E. Arnold und C. F. Goodeve als Thixotropiekoeffizient bezeichnet und soll nach ihrer Auffassung die thixotropen Eigenschaften der Substanz charakterisieren. Dagegen ist einzuwenden, daß

sich die von Freundlich als Thixotropie bezeichnete isotherme und reversible Gelbildung durch einen thermischen Prozeß vollzieht. Während nach den in dieser Arbeit dargelegten Überlegungen der Koeffizient a der Bingham'schen Gleichung sich auf Gebiete der Schubspannungs-Schergeschwindigkeitsfunktion bezieht, in denen die thermischen Vorgänge vernachlässigbar werden. Der Koeffizient a und die Festigkeit der Suspension im Zustand der Ruhe (Gelbildung) enthalten als gemeinsamen Faktor lediglich die Arbeit F .

Man würde aus diesen Gründen a vielleicht zweckmäßiger als Koeffizienten der Strukturviskosität bezeichnen. Von Braune und Richter¹³⁾ und im Anschluß daran vom Verfasser wurden zur Charakterisierung thixotroper Systeme die Konstante der Versteifungsgeschwindigkeit und der Anlaßwert nach unendlich langer Ruhezeit benutzt.

Unter der Voraussetzung, daß die thixotrope Gelbildung durch die Bildung einer Gerüststruktur infolge von Verkettung der suspendierten Partikel durch Haftkräfte verursacht wird, muß man erwarten, daß bei gleicher Konzentration die maximale Gelfestigkeit in verschiedenen Suspensionsmitteln der Größe der Haftfestigkeit F proportional ist. Bei gleicher Konzentration werden nämlich sehr wahrscheinlich die nach statistischen Gesetzen entstehenden Gerüststrukturen ähnliche Gestalt haben. Nach Gleichung (11) ist nun die Binghamfließgrenze ebenfalls der Haftfestigkeit der Teilchen proportional.

Die Anlaßwerte A_∞ (nach unendlich langer Zeit nach Durchrührung) von 2 thixotropen Suspensionen gleicher Konzentration in verschiedenen Suspensionsmitteln sollten demnach im selben Verhältnis zueinander stehen wie die Binghamfließgrenzen. Zur Prüfung dieser Beziehung wurde die Schergeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Schubspannung von 25% Graphitsuspensionen in Wasser und Tetrachlormethan bei 20°C mit Hilfe eines Kapillarviskosimeters gemessen. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchung sind in dem nebenstehenden Diagramm (Abb. 2) wiedergegeben. Als Ordinate wurde das mittlere Geschwindigkeitsgefälle $D = 4Q/\pi R^3$, als Abszisse die Randschubspannung $\tau_R = PR/2L$ (wobei Q die durch die Kapillare in der Zeiteinheit hindurchgeflossene Flüssigkeitsmenge in cm³, R den Kapillarradius in cm, P die zwischen

¹⁰⁾ C. Rossi, Kolloid-Z. 97, 129 (1941); 97, 304 (1941).

¹¹⁾ J. E. Arnold u. C. F. Goodeve, J. phys. Chem. 44, 652 (1940).

¹²⁾ Die Versuchsergebnisse werden demnächst in der Kolloid-Z. veröffentlicht.

¹³⁾ H. Braune u. I. Richter, Kolloid-Z. 113, 20 (1949).

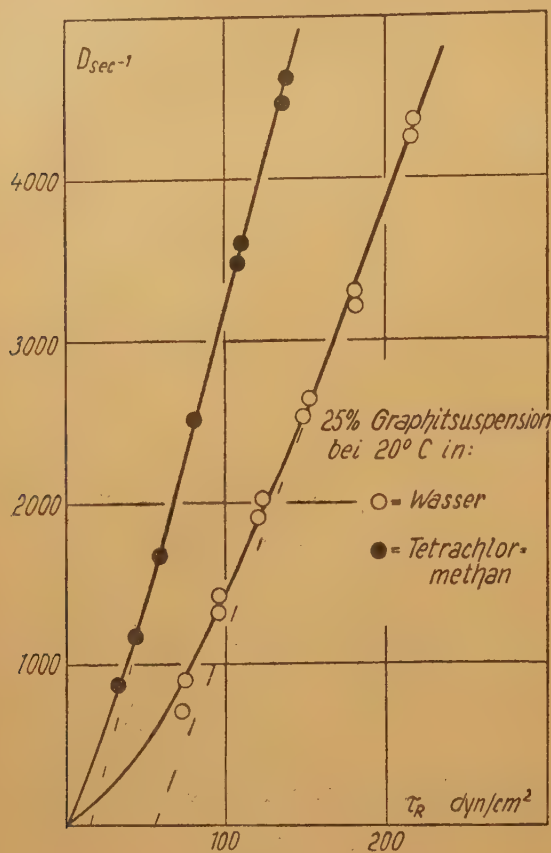


Abb. 2

den Kapillarenden bestehende Druckdifferenz in dyn/cm^2 und L die Länge der Kapillare bedeuten). Nach K. Weissenberg¹⁴⁾ gilt für das laminare Strömen durch Kapillaren ganz allgemein

$$Q/\pi R^3 = F(\tau_R).$$

Integration des Bingham'schen Ansatzes für den Fall des Strömens durch Kapillaren ergibt, daß durch Verlängerung des geraden Teiles der Schubspannungs-Schergeschwindigkeitsfunktion auf der Schubspannungsachse eine Strecke a' abgeschnitten wird, die der Bingham'schen Fließgrenze in der Grundgleichung proportional ist. Aus der graphischen Darstellung (Abb. 2) findet man für das Verhältnis a'_{H_2O}/a'_{CCl_4} den Wert 3,8. Das Verhältnis der Anlaßwerte nach unendlich langer Ruhezeit von 44proz. Graphitsuspensionen in Wasser und Tetrachlormethan¹⁵⁾ wurde zu 3,4 bestimmt. In Anbetracht der erzielten Meßgenauigkeit (bei der Messung der Anlaßwerte sind Fehler

bis zu 15% des gemessenen Wertes möglich) kann die Übereinstimmung als befriedigend bezeichnet werden. Es ist damit wahrscheinlich gemacht, daß zumindest bei thixotropen Suspensionen die Strukturviskosität in erster Linie auf Wechselwirkungskräften zwischen den Teilchen beruht und der aus hydrodynamischen Gründen zu erwartende Effekt demgegenüber als von zweiter Größenordnung vernachlässigbar ist; zumal sich die Viskositätskoeffizienten von Wasser und Tetrachlormethan bei 20° C nur wenig unterscheiden. In der Literatur¹⁶⁾ wird für eine Temperatur von 20° C die Viskosität des Wassers zu 1,0046 c, die des Tetrachlormethans zu 0,969 c angegeben.

Außerdem sollte man eine lineare Abhängigkeit der Binghamfließgrenze von der Konzentration der Teilchen erwarten, wenn die Strukturviskosität der untersuchten Suspensionen aus den besonderen hydrodynamischen Bedingungen der Strömung um die suspendierten Teilchen resultiere. Die der Ableitung der Williamsonschen Gleichung zu Grunde gelegte Vernachlässigung der hydrodynamischen Effekte auf die Viskosität der Suspension wird somit durch die Versuchsergebnisse gerechtfertigt.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Annahme von Anziehungskräften zwischen den Teilchen einer Suspension gelingt es, unter Benutzung einfacher reaktionskinetischer Vorstellungen eine Gleichung für das Fließverhalten strukturviskoser Suspensionen abzuleiten, die mit der von R. V. Williamson empirisch gefundenen Gleichung übereinstimmt. Dabei werden die von dem hydrodynamischen Verhalten der suspendierten Teilchen herrührenden Effekte völlig außer acht gelassen.

In Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen von J. E. Arnold und C. F. Goodeve wird dabei für die Binghamfließgrenze eine quadratische Abhängigkeit von der Konzentration der suspendierten Teilchen erhalten. Durch Vergleich der Anlaßwerte und der Binghamfließgrenzen von Graphitsuspensionen in verschiedenen Suspensionsmitteln konnte gezeigt werden, daß die Strukturviskosität fast ausschließlich durch die Wechselwirkungskräfte der suspendierten Partikel bedingt sein kann.

Herrn Professor H. Braune bin ich für sein stets förderndes Interesse und wertvolle Hinweise zu besonderem Dank verpflichtet.

¹⁴⁾ K. Weissenberg, Mitteilungen der deutschen Materialprüfungsanstalten, Sonderheft 9 (Berlin 1929).

¹⁵⁾ loc. cit. 3.

¹⁶⁾ Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl., II. Erg. Bd.

Wissenschaftliche und technische Sammelberichte

Die wichtigsten Ergebnisse der kolloidchemischen Bentonitforschung in der ausländischen Literatur der Jahre 1940–1947*)

Von Erhard Gruner (Clausthal)

(Eingegangen am 8. Juli 1949)

1. Teilchenform und Teilchengröße

Nach elektronenmikroskopischen Untersuchungen besteht Montmorillonit aus flockig-amorphen, extrem dünnen Blättchen, Nontronit aus häutigen Fasern. Kaolinit und Dickit zeigen hexagonale Täfelchen, Halloysit splittige Stäbchen¹⁾. Auch Beidellit besteht aus blättchen- bis stäbchenförmigen Teilchen, Mg-Bentonit ähnelt dem Nontronit²⁾. In Bentonitfilmen sind die anscheinend hexagonalen Blättchen übereinander gelagert und bilden fadenförmige Säulchen³⁾. Der durchschnittliche Flächenbedarf der Teilchen errechnet sich aus ihrem „Achsenverhältnis“, das für jede Korngrößenfraktion einem bestimmten Wert entspricht. Aus Teilchenfläche und Absitzgeschwindigkeit ist die Teilchendicke bestimmbar⁴⁾, die bei einer Teilchengröße von $< 50 \text{ m}\mu$ etwa $9 \text{ \AA}$ beträgt und damit nahezu dem Durchmesser eines Schichtpaketes entspricht⁵⁾. Fraktionen von $200\text{--}50 \text{ m}\mu$ bestehen sowohl aus Kristallaggregaten als auch aus Einzelkristallen, Fraktionen $> 200 \text{ m}\mu$ jedoch nur aus Aggregaten⁵⁾. Teilchen $> 100 \text{ m}\mu$ stellen, wie aus der Bestimmung des Depolarisationsgrades des Tyndall-Lichtes^[84] fließender Suspensionen hervorgeht, deutlich gestreckte Täfelchen dar. Diese Methode gibt nicht nur einwandfreie Auskunft über die Teilchengestalt, sie gestattet auch aus der Neigung der Tonteilchen in der fließenden Suspension als Folge einer gegenseitigen Beeinflussung, die Doppelbrechung solcher Suspensionen zu bestimmen⁶⁾. Weitere gegenseitige Beeinflussungen, die sich auch in der Bildung von Sekundär-Aggregationen äußern, sind von der Verdünnung der Suspension abhängig. Die Aggregation beginnt schon bei sehr niedrigen Konzentrationen und setzt sich bei höheren im Sinne einer Strukturbildung fort. Später stellt sich dann Thixotropie ein⁷⁾. Je kleiner die ursprüngliche Teilchengröße des Bentonit-Sols ist, desto flockiger und weniger dicht ist die Flockung⁸⁾. Auch die Gestalt der Primärteilchen, Absitzgeschwindigkeit, Teilchenaufladung und Adsorptionen sind Faktoren, die die Form der Sekundärteilchen beeinflussen⁹⁾. Anscheinend sind für die Bildung aller Arten von Strukturen Kräfte mit beträchtlichem Wirkungsbereich maßgebend¹⁰⁾. Die mittels des elektrooptischen Effektes bestimmten Mizellargrößen stimmen mit den mittels der Ultrazentrifuge bestimmten gut überein.^[108] Nach 5-tägigem Mahlen erwies sich Wyoming-Bentonit als röntgenamorph¹¹⁾.

2. Konstitution

Die unteren Abstände der Schichtebenen $d(001)$ betragen bei sorgfältig von Glimmer abgetrenntem Montmorillonit $14\text{--}15 \text{ \AA}$ (bei Glimmer $12 \text{ \AA}$); so z. B. bei H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{++} -Mont-

morillonit¹²⁾, bei Ca^{++} -Bentonit $16 \text{ \AA}$ ¹³⁾, während die Sättigung mit großen organischen Kationen unregelmäßige d -Werte bedingt¹²⁾. Aus solchen Messungen geht hervor, daß sowohl H_2O als auch organische OH- oder NH_2 -haltige Molekeln mittels einer Wasserstoff-Brückenbindung zwischen den Schichtebenen gebunden sind, etwa nach $\text{OH} \dots \text{O}$ [Bentonit]. Bentonite, bei denen H_2O durch solche organische Stoffe ersetzt ist, besitzen einen höheren Betrag an freier Energie als die hydratisierten Bentonite. Deshalb ist es möglich, Bentonit, der durch Erhitzen auf 400 bis 500° Wasser gegenüber seine Quellfähigkeit verloren hat, durch Behandlung mit geeigneten organischen Stoffen, z. B. Glykolderivaten, wieder quellbar zu machen. Nach dem Ersatz des Glykols durch H_2O ist dann auch die Quellbarkeit mit Wasser wieder hergestellt. Bei $700\text{--}800^\circ$ totgebrannter Bentonit läßt sich jedoch auch auf diese Weise nicht wieder aktivieren¹⁴⁾.

Im Gegensatz zu dem bekannten Strukturvorschlag von U. Hofmann, K. Endell und Wilm [Z. Krist. A 86, 340, 1933] tritt neuerdings die Auffassung hervor, daß nicht nur im $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Teil des Schichtpaketes, sondern auch in dessen Si-O-Anteilen reaktionsaktive OH-Gruppen vorhanden sind derart, daß jedes Si-O-Tetraeder umgekehrt, d. h. mit der O-Seite nach außen zu zu denken ist^{[15), 16), 17), 18), 19)}, was aber von den genannten Autoren nicht unwidersprochen bleibt²⁰⁾. UR-Absorptionsmessungen bei etwa 3μ ergeben aber das Vorhandensein von zweierlei H_2O -Banden, von denen die bei $2,75 \mu$ dem ungebundenen, die bei $2,95 \mu$ dem gebundenen Wasser zugeschrieben wird. Tone, bei denen man einen Ersatz von OH-Ionen gegen Phosphorsäure-Ionen annehmen muß, zeigen einen starken Abfall der Adsorption bei $2,75 \mu$ ²¹⁾. Diese (schwach sauren) OH-Gruppen scheinen der Ausgangspunkt der Reaktionen von Montmorillonit mit Diazomethan unter Bildung eines methylierten Montmorillonites mit einem Methoxylgehalt von etwa $123 \text{ Milliaeq. pro } 100 \text{ gr Substanz zu sein}$ ¹⁷⁾, aber auch die Grundlage der Reaktion mit Phosphaten²¹⁾ und der NH_3 -Adsorption¹¹⁾. Die Phosphat-Reaktion ist insofern von Bedeutung, als ein von P_2O_5 befreiter Halloysit die Röntgeninterferenzen des Metahallyosites zeigte, daß also bei ihm OH-Gruppen durch PO_4 -Tetraeder ersetzt werden können. Beim Bentonit soll das jedoch aus Mangel an verfügbaren OH-Gruppen nicht der Fall sein²²⁾. Der saure Charakter der Tonminerale, der anscheinend durch diese OH-Gruppen bedingt ist, läßt sich in der Reihenfolge Montmorillonit $>$ Beidellit $>$ Illit $>$ Kaolinit ausdrücken²³⁾. Die relativ stark sauren Eigenschaften des Montmorillonites waren die Ursache, die schon früher geäußerte Meinung der Zugehörigkeit der Basen zum Elementbestand des Montmorillonites erneut zu postulieren und die basenbelegten Bentonite geradezu als Salze aufzufassen²⁴⁾. Entbasung durch Kochen mit konzentrierten Säuren läßt das Röntgenbild unverändert doch etwas weniger deutlich erscheinen, wenn etwa $\frac{2}{3}$ der Basen entfernt

*) Eine große Anzahl gleichartiger und anderer Ergebnisse findet sich auch in der deutschen Literatur dieser Zeit. Da diese leichter beschaffbar ist, so ist dieser Bericht nur zu deren Ergänzung gedacht, zumal die ausländische Literatur leider noch immer schwer zugänglich ist.

worden sind, wobei wahrscheinlich auch ein Teil der O^{--} - und OH^- -Ionen entfernt wird. Gleichzeitig erweist sich dabei die Basenaustauschkapazität als eine unmittelbare Funktion des Mg^{++} -Gehaltes^{25), 26)}. Bei solcher Behandlung erhöht sich auch die katalytische Aktivität der Bentonite^{19), 27)}. Aus der Ähnlichkeit der Strukturen von Montmorillonit und Kaolinit läßt sich auch die mit überraschend einfachen Mitteln durchgeführte röntgenographisch belegte Umwandlung von Montmorillonit in Kaolinit erklären, indem man die Bildung einer oktaedrischen Schicht aus den beiden benachbarten tetraedrischen des Montmorillonites annimmt^{28), 29)}.

3. Entwässerung, Wiederwässerung und Quellung

Die Entwässerung des Montmorillonites erfolgt in zwei Stufen: Bei 300° wird das adsorptiv und zeolithisch gebundene Wasser teilweise reversibel abgegeben. Die weitere Entwässerung bei 450 bis 600° ist nicht reversibel³⁰⁾. Die Wiederaufnahme des OH -Gruppen-Wassers ist abhängig von der Vorerhitzung. Sie beträgt bei 300° 60%, bei 850° ist sie gleich Null³¹⁾. Dabei ist die bei 30° erfolgte Wiederwässerung des bei 300° entwässerten Bentonites in ihrem Verlauf deutlich verschieden von der anderer Tonarten³²⁾, und auch die Lage der Diskontinuitäten der Entwässerungskurven gestattet unter gewissen Bedingungen die Erkennung oder Bestimmung von Gemischen verschiedener Tonmineralen^{33), 107)}. Bis etwa 400° entwässert Bentonit ist ein gutes Trockenmittel für Petroleum³⁴⁾ und Luft³⁵⁾. Auch die Adsorptionsisotherme von H_2O -Dampf an elektrodialysiertem und durch Basenaustausch definiert zusammengesetztem H^+ -, Na^+ - und Ca^{++} -Bentonit hat einen anderen Charakter als die von Kaolinit: Bentonite geben eine S-förmige Kurve, nicht aber Kaolinit. Bei niederen Dampfdrücken ist die Reihenfolge der Adsorption: $Na^+ < H^+ < Ca^{++}$ -Bentonit, bei Drücken, die der Sättigung entsprechen, dagegen $H^+ < Ca^{++} < Na^+$ -Bentonit³⁶⁾. Aus dem Vergleich der kalorimetrisch gemessenen Benetzungswärmen geht hervor, daß Kaolinit eine größere H_2O -Menge durch seine gesamte Oberfläche als durch die Kationenhydratation bindet als dies beim Montmorillonit der Fall ist³⁷⁾. Dabei zeigen Ca^{++} - und H^+ -Bentonit eine größere Affinität zu Wasser als Na^+ - und K^+ -Bentonit³⁷⁾. Die Benetzungswärme von Bentonit ist etwa 6mal größer als die von Kaolin³⁸⁾,³⁷⁾. In ein Gefäß mit porösem Boden eingepreßter Bentonit ergab nach der Einstellung des Gefäßes in Wasser einen durch die Kationenhydratation verursachten Hydrationsdruck, der innerhalb der ersten 15 Stunden der Beziehung $P = K \cdot T^n$ gehorchte, wobei P der Druck, T die Zeit, K und n Konstanten sind. Die Reihenfolge des Druckes ergab sich zu $Na^+ > K^+ > Ca^{++}$, Ba^{++} -Bentonit³⁹⁾. Die Abhängigkeit des Quellungsgrades von der Konzentration der Bentonitsuspension zeigt sich in dessen scheinbarer Dichte: Sie ist bei niedrigen Konzentrationen kleiner als bei Bentonit im trockenen Zustande, bei höheren Konzentrationen aber größer. Eine Erklärung dafür wird darin gesehen, daß im ersten Falle eine maximale Quellung das größtmögliche Volumen der gequollenen Phase bedingt, daß aber im letzteren Falle das zwischen den Schichtebenen zusammengepreßte Quellungswasser die höhere Dichte vortäuscht¹⁰⁾. Quellung kann bei Bentoniten auch mit organischen Flüssigkeiten eintreten⁴⁰⁾; vgl. hierüber auch den Abschnitt 2.

4. Sorption und Basenaustausch

Über die Adsorption von Wasser vgl. die vorangehenden Abschnitte. — Während beim Montmorillonit die Kationenadsorption und damit der Basenaustausch im wesentlichen an den Si-O-Schichtebenen stattfindet, ist dies beim Kaolinit vor allem an den Ecken und Kanten des Kristalles der Fall. Dementsprechend nimmt bei dem letzteren das Basenaustauschvermögen beim Naßmahlen nur verhältnismäßig wenig zu (etwa das 5-fache), weil hierbei die Teilchen in Richtung der Basisflächen zerlegt werden. Beim trockenen Mahlen steigt jedoch die Basenaustauschkapazität stark an (etwa 15-fach), weil die Teilchen größtenteils zertümmert werden und neue Ecken und Kanten entstehen⁶⁾. Der Austausch, der auch durch Ersatz von Si-Atomen aus den Tetraeder-Koordinationen mit O und Al erfolgen kann, kann durch spezielle „Austauschformulierungen“ wiedergegeben werden⁴¹⁾. Bei Versuchen am Ni^{++} -Austausch zeigt sich, daß die Austauschadsorption in verdünnter Lösung anders verläuft als in konzentrierteren; im ersteren Falle findet außerdem noch Hydrolyse statt. Die Verdrängung an Mg^{++} ist stärker als die von Ca^{++} -Ion⁴²⁾. Das Basenaustauschvermögen von Kaolinen ist wesentlich geringer als das von Bentoniten, und diese adsorbieren relativ mehr von einwertigen Ionen, je ungesättigter an Basen sie sind. Dieses Verhalten der Bentonite liegt innerhalb der durch die Donnan-Gleichgewichte gegebenen Gesetzmäßigkeiten⁴³⁾. Die mittels potentiometrischer Titrationskurven ermittelte Basenaustauschkapazität ist für ein- und denselben H^+ -Bentonit bei Verwendung verschiedener Hydroxydlösungen verschieden: Mit Alkali-hydroxyden zeigen sie das Verhalten einer schwachen, mit Erdalkalihydroxyden das einer starken einbasischen Säure, während Kaolinit und Beidellit den Charakter einer zweibasischen Säure haben⁴⁴⁾,⁴⁵⁾; die Kurven sind aber auch abhängig von der Art des Bentonites⁴⁶⁾, aber nicht von der Temperatur⁹⁷⁾. Da das Gleichgewicht zwischen den austauschbaren Kationen des Bentonites und den der einwirkenden Lösung nicht nur von der jeweiligen Konzentration abhängt, sondern vor allem auch von deren Eigenschaften als Bestandteil der Oberfläche des Austauschers, so werden Kationen aus gemischten Lösungen nicht in demselben Verhältnis adsorbiert, wie sie in der Lösung vorhanden sind. Bestimmend ist vielmehr ihre „Loslösungsbereitschaft“ („ease of release“), die für die ein- und zweiwertigen Kationen in der Reihenfolge $Na^+ > K^+ > Mg^{++} > Ca^{++} > H^+$ -Bentonit rangiert. Von ihr hängt also die Verteilung der Kationen in der Bodenlösung („inter-mizellares Bodenwasser“) im wesentlichen ab⁴⁷⁾. Hierin liegen auch die Gründe, weshalb die Aufnahme von K^+ durch H^+ -Bentonit aus gemischten Ca^{++} - K^+ -Lösungen um so geringer ist, je höher die Konzentration der Lösung an Ca^{++} -Ionen ist⁴⁸⁾. Umgekehrt ist auch die Abgabe von K^+ aus Bentoniten von ihrem Sättigungsgrad an beiden Kationen abhängig. Längere Zeit lufttrocken gelagerter Montmorillonit-Boden nimmt mehr K^+ auf als feucht gelagerter⁴⁹⁾. Die Verfügbarkeit adsorbierter Kationen gegenüber der Pflanzenwurzel ist zwar für die einzelnen Kationen (Zn^{++} , K^+) gleich, aber seitens der Bentonite wesentlich größer als von Seiten des Kaolins. Dabei findet die Tatsache, daß bei der Kationenaufnahme durch die Pflanzenwurzel das pH der Suspension stark nach der sauren Seite zu

verschoben wird, — bei Bentonit stärker als bei Kaolinit — vorerst keine genügende Erklärung¹⁰⁴). Auf der leichten Adsorption von Ce^{4+} durch Montmorillonit läßt sich eine halbquantitative Methode für seine Bestimmung in Böden aufbauen, die auf etwa 10% mit den Werten der thermischen Methoden übereinstimmt⁵⁰). Mittels einer polarographischen Methode wird festgestellt, daß Al^{3+} schwächer adsorbiert wird als Ba^{++} , Cu^{++} , Ni^{++} , und daß die Werte nicht der Freundlich'schen Adsorptionskurve folgen, wohl aber der Langmuir-Perrinschen Beziehung⁵¹). Aus einer Anwendung der Gortikov-Gleichung für die Kationenadsorption an verschiedene Bodenarten ergibt sich deren Oberflächengröße und damit eine diesbezügliche Einteilung der Bodenarten⁵²).

Die Anwesenheit von Eiweißstoffen (z. B. Gelatine) drückt die Austauschkapazität herab, weil die Proteine ebenfalls an den Schichtebenen adsorbiert werden⁵³), und zwar bei niederen pH-Werten stärker und vollständiger als bei hohen⁵⁴),⁵⁵). Das Adsorptionsvermögen für gesättigte unverseifbare fette Öle ist geringer als für ungesättigte. Daraus ergeben sich Trennungsmöglichkeiten für Öle und Fettsäuren⁵⁶),⁵⁷). Ganz allgemein werden organische Kationen nicht nur durch Coulomb'sche Kräfte, sondern auch durch van der Waals'sche Oberflächenkräfte von der gesamten Silikatoberfläche adsorbiert, woraus die Möglichkeit gegeben ist, Molekeldurchmesser und -struktur der adsorbierten Stoffe zu bestimmen⁵⁸). Eine Untersuchung über die Fixierung von Nikotin aus Lösungen der freien Base bzw. aus HCl- oder H_2SO_4 -saurer Lösung durch Bentonit ergibt, daß unterhalb einer gewissen Konzentration die freie Nikotinbase gegenüber Wasser fester gebunden ist als die Nikotinsalze⁵⁹). Anilin und Essigsäure werden aus benzolischer Lösung durch aktivierten, entwässerten Bentonit adsorbiert⁶⁰). Die Adsorption von Farbstoffen (Malachitgrün, Methylviolet, Kongorot usw.) aus wäßrigen Lösungen an die verschiedenen Tonminerale ist zeitlich, quantitativ und bezüglich des Farbtönen des Adsorbates, verschieden⁶¹),⁶²),⁶³). Im Gegensatz zu Kaolin ist die Anfärbung aus Nitrobenzol-Lösung bei Montmorillonit abhängig vom pH der Lösung; sie erzeugt künstlichen Pleochroismus⁶⁴). Farblose oder nahezu farblose Amine, wie Benzidin, o-Toluidin, Diphenylamin, reagieren unter Bildung blauer oder grüner Farben nur mit feuchtem, nicht aber mit trockenem Montmorillonit oder Illit, auch nicht mit Kaolinit¹⁰⁶). Die Benzidin-Reaktion soll allerdings nur durch das im Bentonit vorhandene Eisen und Mangan verursacht werden, so daß sie in den meisten Fällen für natürliche Bentonite verwertbar ist¹⁰²), was aber deshalb bestritten wird, weil eisenhaltiger Kaolin diese Reaktion nicht gibt⁶⁵).

Bei der Adsorption von N_2 verhalten sich natürlicher Bentonit und Na^+ -Bentonit verschieden. Während beim ersten das Adsorptionswasser die Adsorption von N nicht beeinflusst, ist dies bei dem letzteren der Fall, was auf verschiedene Positionen der Kationen zurückgeführt wird¹⁰¹). Die Verfolgung der Sorption von NH_3 -Gas an Bentonite in Gemeinschaft mit Röntgenaufnahmen zeigt, daß die NH_3 -Aufnahme zwar an den Kristallaußenflächen, Ecken und Kanten stattfindet, daß sie aber auch eine Erweiterung der (001)-Schichtebenen bewirkt, und daß ein Teil des

NH_3 an H^+ -Montmorillonit Ammoniumionen erzeugt und damit basenaustauschfähig ist¹⁰⁵). Die NH_3 -Adsorption wird durch Mahlen erhöht und hat wahrscheinlich ihren Ursprung in den Hydroxylgruppen der zerbrochenen Flächen¹¹).

Anionenaustausch neben Kationenaustausch zeigt zinkhaltiger Montmorillonit insofern, als sich die Aufnahme von Zink auf die Ionen Zn^{++} , $(ZnCl)^+$ und $(ZnOH)^+$, die Abgabe aber nur auf Zn^{++} , Cl^- , NO_3^- , OH^- erstreckt. Das letztere wird stärker vom Bentonit zurückgehalten als Cl^- oder NO_3^- ⁶⁶). Ein natürlicher Zn-Bentonit ist der Saukonit⁶⁶). Der Anionenaustausch ist besonders für die Phosphat-Fixierung an Tonminerale bzw. Böden von Bedeutung. Hier steht Muskowit an erster, Montmorillonit an zweiter Stelle. Während sie bei diesen Mineralen stark abhängig ist vom pH-Wert und von der Zeit, ist dies bei Kaolinit nicht der Fall⁶⁷). Sie steigt bei Bentonit außerdem mit Abnahme der Teilchengröße an⁶⁸). Die Festigkeit ihrer Bindung gegenüber lösenden Einflüssen ist bei Montmorillonit geringer als bei Kaolinit⁶⁹). Während diese also hohe Beträge an H_2O -unlöslichem P_2O_5 enthält, ist dessen Gehalt im Montmorillonit nur gering, so daß der Bentonit- P_2O_5 -Komplex der Pflanze weitgehender zur Verfügung steht als der des Kaolins⁷⁰). Über die bei der P_2O_5 -Fixierung eintretenden Konstitutionsänderungen vgl. den Abschnitt „Konstitution“.

Zwischen Austauschkapazität und katalytischer Aktivität der Bentonite scheinen Beziehungen zu bestehen⁷¹).

5. Eigenschaften von Bentonit-Suspensionen bzw. -Gelen

Konsistenz: Montmorillonit-Tone haben weitaus stärkere Bindigkeit als Kaolinit- und Illit-Tone, und schon ein geringer Gehalt an ersterem erhöht die Bindigkeit der beiden letzteren beträchtlich, so daß gewisse Beziehungen zwischen Bindigkeit und Montmorillonit-Gehalt der Tone zu bestehen scheinen⁷²). Die Widerstandsfähigkeit von bindigen Ton-Sand-Gemischen gegen den Angriff von Wasser steigt in der Reihenfolge H^+ -, Ca^{++} -, Na^+ -Bentonit an⁷³). Für die mechanische Festigkeit des Gels spielt die Teilchenorientierung eine maßgebliche Rolle¹⁰⁹). — Nur bei extremer Verdünnung der Suspensionen ist die Viskosität unabhängig von der Teilchengröße; sie nimmt aber mit der Konzentration allmählich zu¹⁰). Bis zu einer unteren Grenze von ca. $130 m\mu$ und bei geringen Salzgehalten der Suspension geht die Viskositätsverminderung proportional der Teilchengröße⁷⁴). Im Gegensatz zu Quarz und Stärke zeigen Bentonitsuspensionen eine starke Strukturviskosität sowohl im aufgeladenen wie auch im isoelektrischen Zustande⁷⁵),⁷⁶). Zur Aufnahme einwandfreier Konsistenzkurven von Bentoniten ist das Rotationsviskosimeter besser geeignet als das Kapillarviskosimeter⁷⁷),⁷⁸),⁷⁹),⁸⁰). Die Schmiermittelwirkung einer Bentonit-Suspension ist je nach dem Vorzeichen der Metallunterlage verschieden⁸²). Im Gegensatz zu anderen thixotropen Systemen erleidet ein thixotropes Bentonit-Gel während der verschiedenen thixotropen Phasen keine pH-Änderungen¹⁰³). Erhöhte Temperatur und Alterung verstärkt das thixotrope Verhalten, andauerndes Erhitzen und Ausfrieren vermindern oder zerstören es. Sehr geringe Salz-mengen können es verschieden beeinflussen; bei höheren Salzkonzentrationen ($n/4 - n/2$) wird es,

unabhängig vom Anion des Salzes, zum Verschwinden gebracht⁹⁸). — In sauren Bentonitgelen diffundieren Fe^{++} - und Fe^{3+} -Salze rascher als in neutralen⁹⁶).

Elektrische Eigenschaften: Aus Leitfähigkeitsmessungen und potentiometrischen Titrationskurven geht die Zugehörigkeit der Bentonite zu den kolloiden Elektrolyten hervor. Hiermit stimmen auch die Kationenaktivitäten von Na^+ - K^+ - und NH_4^+ -Bentonit überein⁸¹). Über die Dissoziation der Tonsäure vgl. die Abschnitte „Konstitution“ und „Sorption“. Die negative Aufladung der Bentonitteilchen hat ihre Ursache in Dissoziations- oder Adsorptionsvorgängen¹⁰⁰), und die negativ aufgeladenen Bentonitblättchen wässriger Suspensionen orientieren sich beim Anlegen des Potentials von mehreren Hundert Volt senkrecht zur Kathode und parallel zur Anode, was zur Folge hat, daß sich der Widerstand an der Kathode verringert, an der Anode aber erhöht⁸²). Die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Bentonit-Suspensionen ist abhängig von der Größe der Sekundärteilchen, die dadurch entstehen, daß sich die Blättchen parallel zu ihren Ebenen aufeinander lagern. Dem dadurch bedingten Oberflächenverlust folgt die Wanderungsgeschwindigkeit proportional¹⁰). Sie steigt mit der Konzentration und geht durch ein Maximum bei etwa der gleichen Bentonit-Konzentration, bei der die Leitfähigkeit durch ein Minimum geht⁴⁵). Zwischen elektrophoretischer Wanderungsgeschwindigkeit und Viskosität besteht aber nach anderen Untersuchungen keine Parallele⁷⁵). Säurebentonite zeigen unterhalb der Konzentration, bei der Thixotropie eintritt, Änderungen der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit, der elektrischen Leitfähigkeit und auch Richtungsänderungen in den potentiometrischen Titrationskurven⁷). Bentonit (auch andere Kolloide) geht in einem zweiphasigen Gemisch aus Wasser, Azeton und Äther bei geringem Überschuß an letzterem vollständig in die untere, wasserreiche Schicht. Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes, das sich bei Verwendung eines U-Rohres ergibt, wobei die Elektroden in die oberen, ätherreichen (bentonitfreien) Schichten tauchen, tritt der Bentonit in diese über. Dabei zeigt sich kurz oberhalb der Phasengrenzflächen eine Zone extrem feiner Teilchen, die im Ultramikroskop nicht aufgelöst werden (Ultra-Kolloide)⁸³).

Optische Eigenschaften: Es wird eine auf der Cornu-Methode beruhende Apparatur zur Bestimmung des Depolarisationsgrades des durch Bentonit-Suspensionen bewirkten Tyndall-Lichtes beschrieben (vgl. Abschnitt 1)⁸⁴). Die Änderung der Durchsichtigkeit kolloider Lösungen (z. B. Bentonit-Suspensionen) steht wahrscheinlich mit Teilchenorientierungen im Zusammenhänge, die durch Fließen, aber auch durch ein elektrisches Feld bewirkt wird, und die je nach der Beobachtungsrichtung zum Feld geringer oder stärker wird⁸⁵). Das gilt auch für die Intensitätsunterschiede des Tyndallkegels im magnetischen Feld bei Beobachtung senkrecht oder parallel zu den Feldlinien⁸⁶). Über Zusammenhänge zwischen der Teilchen-Neigung in fließenden Suspensionen und der Doppelbrechung vgl. den Abschnitt „Teilchenform“. In monodispersen Suspensionen tritt elektro-optische Doppelbrechung als Funktion der Feldstärke und der Frequenz auf⁸⁷). Bei der

Durchführung elektro-optischer Versuche im stationären Feld ergeben sich bei Kolloiden Anomalien, die besonders bei Bentonit-Suspensionen zu beobachten sind, und die auf die Aufladung der Teilchen, deren Wanderung zu einer der Elektroden und der dort stattfindenden Flockung zurückgeführt werden, weshalb die Versuche eigentlich in einem veränderten Feld durchgeführt werden müßten⁸⁸).

6. Bentonit-Aerosol

Die Absitzgeschwindigkeit von Bentonitstaub (u. a. Aerosolen) wird verglichen mit der entsprechenden der Suspensionen in Wasser, ohne daß einfache Beziehungen aufgefunden werden konnten⁹⁰).

7. Eigenschaften von Bentonit-Filmen

Über Teilchengröße und -gestalt in Bentonitfilmen s. Abschnitt 1. — Analog der Siebwirkung von Glasmembranen gegenüber H^+ -Ionen ist eine solche auch bei permutitischen Membranen, z. B. Bentonitfolien gegenüber anderen Kationen z. B. K^+ u. NH_4^+ vorhanden. So gestatten Diaphragmen aus Montmorillonit der Teilchengröße $< 200 \text{ m}\mu$ nach dem Trocknen bei 490° die Bestimmung der K^+ -Aktivitäten einer KCl -Lösung $< 0,1 \text{ n}$ mit einer Genauigkeit von 50%⁹¹), ⁹²), ⁹³), ⁹⁴). Die Wasserbeständigkeit von Bentonitfilmen nimmt ab in der Reihenfolge H^+ -, Ca^{++} -, Na^+ -Bentonit; sie wird aber durch Pektine und Gelatine erhöht, was auf Bindungskräfte zwischen diesen Stoffen und dem Bentonit zurückgeführt wird⁹⁵). Die Durchlässigkeit für Ultra-Rotstrahlung ($1\text{--}2\mu$) ist bei Kolloidfilmen größer als in den entsprechenden Suspensionen, bei Bentonitfilmen z. B. 10mal so groß. Diese Erscheinung wird mit dem Verschwinden der Brownschen Bewegung in Zusammenhang gebracht⁸⁹).

Schrifttum:

- ¹) B. T. Shaw u. R. P. Humbert, Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 6, 146 (1941).
- ²) C. E. Marshall, R. P. Humbert u. B. T. Shaw, Soil Sci. 54, 149 (1942).
- ³) N. Hast, Nature 159, 345 (1947).
- ⁴) O. J. Kelley u. B. T. Shaw, Amer. Proc. 7, 58 (1942).
- ⁵) B. T. Shaw, J. phys. Chem. 46, 1032 (1942).
- ⁶) C. E. Marshall, J. phys. Chem. 45, 81 (1941).
- ⁷) J. N. Mukherjee u. N. C. Sen Gupta, Nature 145, 971 (1940).
- ⁸) E. M. Bears, E. M. Magoffin u. F. K. Cameron, Text. Res. 11, 139 (1941).
- ⁹) E. M. Bears u. F. K. Cameron, J. phys. Chem. 46, 93 (1942).
- ¹⁰) E. A. Hauser u. D. S. Le Beau, J. phys. Chem. 45, 54 (1941).
- ¹¹) I. Cornet, J. chem. Physics, 11, 218 (1943).
- ¹²) M. L. Jackson u. N. N. Hellman, Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 6, 133 (1941).
- ¹³) D. G. Aldrich, N. N. Hellman u. M. L. Jackson, Soil. Sci. 57, 215 (1944).
- ¹⁴) W. F. Bradley, J. Amer. chem. Soc. 67, 975 (1945).
- ¹⁵) C. H. Edelman u. J. Ch. F. Fafejee, Z. Kristallogr. 102, 417 (1940).
- ¹⁶) B. T. Shaw, J. phys. Chem. 46, 1032 (1942).
- ¹⁷) G. Berger, Chem. Weekbl. 38, 42 (1941).
- ¹⁸) R. E. Grim, J. Geology. 50, 225 (1942).

*) Was einem Gleichrichtereffekt gleichkommt.

- ¹⁹⁾ H. Perperot, E. Cheylan, A. Fleury-Larsonneau, M. Dodé, J. Mering u. M. Mathieu, *Mém. Soc. Chim. étal (Paris)* **31**, 332 (1944).
- ²⁰⁾ U. Hofmann u. K. Hausdorf, *Z. Kristallogr.* **104**, 265 (1941).
- ²¹⁾ A. M. Buswell u. B. F. Dudenbostel, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 2554 (1946).
- ²²⁾ P. R. Stout, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **4**, 177 (1939).
- ²³⁾ C. E. Marshall u. C. A. Krinbill, *J. physic. Chem.* **46**, 1077 (1942).
- ²⁴⁾ S. B. Hendricks, R. A. Nelson u. L. T. Alexander, *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 1457 (1940).
- ²⁵⁾ R. Glaeser, *C. r.* **222**, 1241 (1946).
- ²⁶⁾ R. Glaeser, *C. r.* **222**, 1179 (1946).
- ²⁷⁾ M. Mathieu, *Bull. Soc. chim. France* **1947**, 14.
- ²⁸⁾ S. Caillère u. St. Hénin, *C. r.* **224**, 53 (1947).
- ²⁹⁾ S. Caillère, St. Hénin u. J. Mering, *C. r.* **224**, 842 (1947).
- ³⁰⁾ M. R. Koshurnikov, *Ogneupory* **1940**, Nr. 7, 320.
- ³¹⁾ J. Mering, *Trans. Faraday. Soc.* **42**, 205 (1946).
- ³²⁾ L. H. Berkelhamer, *J. Amer. ceram. Soc.* **26**, 120 (1943).
- ³³⁾ S. Speil, *U. S. Bur. Mines. Rept. Invest.* **1944**, 3764.
- ³⁴⁾ A. V. Bai, *Bol. inform. petroleras (Buenos Aires)* **22**, Nr. 254 239 (1945).
- ³⁵⁾ W. A. La Lande jr., (Attapulga Clay Co) *U. S. Pat.* 2388 616, 1945.
- ³⁶⁾ L. A. Zuev u. E. N. Gapon, *Pedology USSR* **1943**, Nr. 8, 13.
- ³⁷⁾ A. C. Siefert u. E. C. Henry, *J. Amer. ceram. Soc.* **30**, 37 (1947).
- ³⁸⁾ C. W. Parmelee u. V. D. Frechette, *ib.* **25**, 108 (1942).
- ³⁹⁾ H. H. Power, B. L. Towle u. J. B. Plaza, *Proc. Amer. Petrol. Inst. Sect. IV* **23**, 64 (1942).
- ⁴⁰⁾ A. Boutaric u. S. Anglade-Thévenet, *Bull. Soc. chim. France* **7**, 943 (1940).
- ⁴¹⁾ C. L. Ross u. St. B. Hendricks, *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* **6**, 58 (1941).
- ⁴²⁾ I. I. Ginsberg u. N. S. Margolina, *Bull. Acad. Sci. URSS. Ser. Geol.* **1941**, Nr. 3, 159.
- ⁴³⁾ S. Mattson u. K. G. Larsson, *Lantbrucks Högskol. Ann.* **12**, 222 (1944/45).
- ⁴⁴⁾ J. N. Mukherjee, R. P. Mitra u. D. K. Mitra, *J. physic. Chem.* **47**, 543 (1943).
- ⁴⁵⁾ J. N. Mukherjee, N. C. Sen Gupta u. M. K. Indra, *ib.* **47**, 553 (1943).
- ⁴⁶⁾ R. P. Mitra, S. N. Bagchi u. S. P. Ray, *ib.* **47**, 549 (1943).
- ⁴⁷⁾ R. H. Bray, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 934 (1942).
- ⁴⁸⁾ J. S. Joffe u. A. K. Levine, *Soil. Sci.* **63**, 241 (1947).
- ⁴⁹⁾ W. A. Raney u. C. D. Hoover, *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* **11**, 231 (1946).
- ⁵⁰⁾ S. B. Hendricks u. L. T. Alexander, *ib.* **5**, 95 (1940).
- ⁵¹⁾ R. Amiot, *C. r.* **212**, 892 (1941).
- ⁵²⁾ E. N. Gapon, *Kolloid-Z.* **9**, Nr. 1, 29 (1947).
- ⁵³⁾ L. E. Ensminger u. J. E. Gieseking, *Soil. Sci.* **51**, 125 (1941).
- ⁵⁴⁾ L. E. Ensminger u. J. E. Gieseking, *Soil. Sci.* **48**, 467 (1939).
- ⁵⁵⁾ L. E. Ensminger, *Soil. Sci.* **54**, 191 (1942).
- ⁵⁶⁾ S. Uyeno, *J. chem. Soc. Japan* **64**, 135 (1943).
- ⁵⁷⁾ S. Uyeno, T. Tokunaga u. G. Nakamori, *ib.* **64**, 312 (1943).
- ⁵⁸⁾ St. B. Hendricks, *J. physic. Chem.* **45**, 65 (1941).
- ⁵⁹⁾ G. Manelli, *Ann. Chim. analyt. Chim.* **31**, 221 (1941).
- ⁶⁰⁾ A. J. van Duuren, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas.* **64**, 303 (1945).
- ⁶¹⁾ V. L. Bosazza, *Nature* **146**, 334 (1940).
- ⁶²⁾ V. L. Bosazza, *Amer. mineralogist* **26**, (1941).
- ⁶³⁾ V. L. Bosazza, *Amer. mineralogist* **29**, 235 (1944).
- ⁶⁴⁾ G. T. Faust, *U. S. Bur. Mines Rept. Invest.* **1940**, 3522.
- ⁶⁵⁾ M. M. Elgabaly u. H. Jenny, *J. physic. Chem.* **47**, 399 (1943).
- ⁶⁶⁾ C. L. Ross, *Amer. Mineralogist* **31**, 411 (1946).
- ⁶⁷⁾ A. T. Perkins, *Soil. Sci. Am. Proc.* **10**, 102 (1945).
- ⁶⁸⁾ A. T. Perkins u. H. H. King, *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* **9**, 61 (1944).
- ⁶⁹⁾ H. F. Murphy, *Proc. Oklahoma Acad. Sci.* **21**, 81 (1941).
- ⁷⁰⁾ H. F. Murphy, *ib.* **20**, 79, 83 (1940).
- ⁷¹⁾ Yu. A. Bitepazh, *J. Gen. Chem. USSR* **17**, 199 (1947).
- ⁷²⁾ R. E. Grim u. R. A. Rowland, *Amer. Foundrymen's Ass.* **48**, Nr. 1, 211 (1940).
- ⁷³⁾ J. B. Peterson, *Soil. Sci.* **61**, 247 (1946).
- ⁷⁴⁾ H. H. Power u. C. R. Houssière, *J. Amer. Inst. Mining Met. Engrs. Techn. Publ. No.* 1401, 1941.
- ⁷⁵⁾ A. v. Buzagh, *Math.-Nat. Anzeiger ungar. Akad. Wiss.* **61**, 82 (1942).
- ⁷⁶⁾ A. v. Buzagh, *ib.* **61**, 89 (1942).
- ⁷⁷⁾ J. N. Mukherjee u. N. C. Sen Gupta, *Indian. J. Physic. Proc.* **16**, 66 (1942).
- ⁷⁸⁾ J. N. Mukherjee, N. C. Sen Gupta u. K. C. Sen, *ib.* **16**, 54 (1942).
- ⁷⁹⁾ C. R. Bailey, *J. physic. Chem.* **45**, 493 (1941).
- ⁸⁰⁾ C. R. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Anal. Edit.* **13**, 173 (1941).
- ⁸¹⁾ C. E. Marshall u. C. A. Krinbill, *J. physic. Chem.* **46**, 1077 (1942).
- ⁸²⁾ R. E. D. Clark, *Chem. Ind.* **1943**, 384.
- ⁸³⁾ G. E. Gibson u. L. Baldwin, *J. chem. Physics.* **10**, 247 (1942).
- ⁸⁴⁾ C. R. Hoover, F. W. Putnam u. Earl G. Wittenberg, *J. physic. Chem.* **46**, 81 (1942).
- ⁸⁵⁾ S. Petralia, *Nuovo Cimento* **18**, 371 (1941).
- ⁸⁶⁾ S. Petralia, *ib.* **18**, 410 (1941).
- ⁸⁷⁾ H. Mueller u. B. W. Sakmann, *Physiol. Rev.* **56**, 615 (1939).
- ⁸⁸⁾ H. Mueller u. B. W. Sakmann, *J. opt. Soc. Amer.* **32**, 309 (1942).
- ⁸⁹⁾ M. Deriberée, *C. r.* **217**, 210 (1943).
- ⁹⁰⁾ L. H. Berkelhamer, *J. ind. Hyg. Toxicol.* **22**, 276 (1940).
- ⁹¹⁾ C. E. Marshall u. W. E. Bergman, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 1911 (1941).
- ⁹²⁾ C. E. Marshall u. W. E. Bergman, *ib.* **64**, 52 (1942).

- ⁹³⁾ C. E. Marshall u. W. E. Bergman, *ib.* 64, 325 (1942).
⁹⁴⁾ C. E. Marshall u. W. E. Bergman, *ib.* 64, 327 (1942).
⁹⁵⁾ J. B. Peterson, *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* 11, 53 (1946).
⁹⁶⁾ E. Winters, *Illinois Agr. Expt. Sta. Bull.* 472, 103 (1940).
⁹⁷⁾ J. Mukherjee, B. Chatterjee u. A. Sen, *J. Indian chem. Soc.* 18, 283 (1941).
⁹⁸⁾ F. Kayser u. J. M. Bloch, *Bull. Soc. chim. France* 1947, 741.
⁹⁹⁾ E. M. Beavers, J. E. Magofin u. F. C. Cameron, *Text. Res.* 11, 139 (1941).
¹⁰⁰⁾ Ch. Kiefer, *C. r.* 225, 1071 (1947).
¹⁰¹⁾ St. Teichner, *C. r.* 225, 1397 (1947).

- ¹⁰²⁾ J. B. Page, *Soil. Sci.* 51, 133 (1941).
¹⁰³⁾ C. Vogel u. M. W. Lisse, *J. physic. Chem.* 47, 678 (1943).
¹⁰⁴⁾ M. M. Elgabaly, H. Jenny u. R. Overstreet, *Soil. Sci.* 55, 257 (1943).
¹⁰⁵⁾ I. Cornet, *J. chem. Physics.* 11, 217 (1943).
¹⁰⁶⁾ V. L. Bosazza, *Amer. Mineralogist* 29, 235 (1944).
¹⁰⁷⁾ R. Novin, *Geol. Förening. Stockholm* 63, 203 (1941).
¹⁰⁸⁾ B. W. Sakmann, *Physic. Rev.* 59, 935 (1941); *Bull. Amer. Phys. Soc.* 16, Nr. 2, 29 (1941).
¹⁰⁹⁾ C. R. Bailey, *J. physic. Chem.* 45, 493 (1941).

Patent-Bericht

Aus dem Laboratorium für Adsorptionstechnik Reicholzheim (früher Aussig/Elbe)

Herstellung von Mischgelen aus Kieselsäure und Aluminiumoxyd

Von Franz Kainer (Reicholzheim/Tauber)

(Eingegangen am 7. Juni 1949)

1. Teil

Die Beobachtung, daß man bei der gleichzeitigen Anwendung von zwei verschiedenen aktiven Stoffen häufig größere Adsorptionsleistungen erzielen kann als aus der Summenwirkung der Adsorptionseffekte der Einzelkomponenten zu erwarten wäre, wurde besonders bei solchen aktiven Stoffgemischen bestätigt, die aus Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd aufgebaut sind¹⁾.

Die aus den gleichen Einzelkomponenten bestehenden Mischgele zeigen auch bei katalytischen Reaktionen ein von dem der Einzelgele verschiedenes Verhalten²⁾. Auch hier wird mehrfach beobachtet, daß die katalytische Aktivität oft größer ist als aus der Summenwirkung zu erwarten wäre. Darüber hinaus zeigen diese Mischgele in vieler Hinsicht eine von der katalytischen Aktivität der Einzelkomponenten abweichende spezifische Leistung.

Mischgele dieser Art finden als Adsorbentien, besonders aber als Katalysatoren und Katalysatorträger bei Kohlenwasserstoffumwandlungen, wie Spaltung, Dehydrierung und Aromatisierung technische Verwendung.

Das Adsorptionsvermögen, aber auch die katalytische Aktivität dieser Mischgele hängen dabei nicht nur von dem mengenmäßigen Anteil der Einzelbestandteile, sondern in hohem Maße auch von der Verteilung dieser im Mischgel und von der Bereitung des letzteren ab.

Die aus Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd aufgebauten Mischgele können nach verschiedenen Verfahrensprinzipien hergestellt werden.

Nach der einen Verfahrensgruppe kann man die zur Erreichung der adsorptiven und katalytischen Aktivität erforderliche Gelstruktur durch gleichzeitige Ausbildung des Kieselsäure- und Aluminiumhydroxydgels aus silicium- und aluminiumhaltigen Verbindungen erreichen.

Zu Mischgelen der genannten Art kann man ferner gelangen, wenn man auf einem Sol, einer Gallerte der einen Gelkomponente die zweite Gelkomponente zur Ausscheidung bringt.

Schließlich können Mischgele dadurch erhalten werden, daß man Sole oder Gallerten der Einzelkomponenten vermischt und diese Mischung in ein einheitliches Gel überführt.

A. Durch gleichzeitige Ausbildung der Gelkomponenten

Zu homogenen, Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd enthaltenden Mischgelen kann man gelangen, wenn man entweder eine sowohl Kieselsäure als auch Tonerde enthaltende Verbindung oder ein Gemisch von silicium- und aluminiumhaltigen Verbindungen einer solchen chemischen Behandlung unterwirft, daß die Kieselsäure und das Aluminiumhydroxyd in Gelform ausfallen.

1. Aus silicium- und aluminiumhaltigen Verbindungen

Geeignete kieselsäure- und aluminiumoxydhaltige Ausgangsstoffe stellen verschiedene, bei chemischen oder metallurgischen Vorgängen anfallende Schlacken dar. Als besonders brauchbar haben sich von diesen Schlacken die bei der thermischen Phosphorsäureherstellung unter Verwendung von Kieselsäure und Tonerde bzw. Aluminiumsilikaten erhaltenen tonerdereichen Phosphatschlacken erwiesen.

Durch topochemische Zersetzung dieser tonerdereichen Schlacken mit Salz- oder Salpetersäure erhalten F. Stöwener und J. König³⁾ einen stückigen hochporösen Mischkontakt, wenn die nach der Säureeinwirkung erhaltenen Umsetzungsprodukte vor dem Auswaschen des porösen Kontaktskelettes einer Trocknung bei 250° unterworfen werden.

Schlacken der vorgeschriebenen Art stehen nicht immer zur Verfügung; aus diesem Grunde

¹⁾ F. Krczil, *Aktive Tonerde, ihre Herstellung und Anwendung* (Stuttgart 1938) S. 69.

²⁾ F. Krczil, *Techn. Adsorptionsstoffe in der Kontaktkatalyse* (Leipzig 1938) S. 45.

³⁾ D. R. P. 585 938, I. G. Farbenindustrie A. G.

ist die Feststellung von W. v. Fünér⁴⁾ von Bedeutung, daß man bei der Herstellung von Mischgelen als Ausgangsmaterial auch Kaolin oder andere natürliche Aluminiumsilikate, z. B. Feldspat oder Andalusit, verwenden kann.

Zur Bereitung von aus Kieselsäure und Tonerde bestehenden Mischgelen wird nach den Angaben des genannten Forschers Kaolin oder ein anderes Aluminiumsilikat mit etwa der gleichen oder der doppelten Menge Alkalikarbonat, wie Soda, vermischt und bei Temperaturen von etwa 900° bis 1100° geschmolzen. Das hierbei gebildete Alkalialuminiumsilikat wird mit Säure gelöst, nachdem die Schmelze zweckmäßig zuvor mit Wasser ausgelaugt wurde. Als Säure kann man z. B. Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure verwenden; dabei ist darauf zu achten, daß die Säure nicht stärker als etwa 5 bis 8 prozentig ist.

Das nach der Einwirkung der Säure erhaltene Sol läßt man zur Gallerte erstarren und wäscht diese so lange mit Wasser, bis sie praktisch frei von Säure ist. Die Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd enthaltende Gallerte trocknet man, wobei man vorteilhaft die Temperatur schließlich bis auf etwa 400° erhöht und diese Temperatur auch einige Zeit aufrecht erhält.

Man kann auch derart arbeiten, daß man das natürliche Aluminiumsilikat mit etwa 30prozentiger Natronlauge 2 bis 4 Stunden lang auf dem Wasserbad auf Temperaturen von etwa 80 bis 100° erhitzt, dann abfiltriert und den Filtrückstand mit Wasser bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur frei von Alkali wäscht. Der Rückstand wird dann in Säure gelöst und das erhaltene Salzgemisch wie bereits beschrieben weiter verarbeitet.

Die erhaltenen Mischgele eignen sich besonders gut als Katalysator für die Spaltung von Kohlenwasserstoffölen, die spaltende, aromatisierende oder raffinierende Druckhydrierung fester und flüssiger kohlenstoffhaltiger Stoffe sowie deren Fraktionen.

Zur Verstärkung der katalytischen Wirkung können auf diesen Mischgelen andere katalytisch wirkende Verbindungen niedergeschlagen werden; in diesem Falle wirken die Mischgele sowohl als Katalysator als auch als Katalysatorträger.

Bei diesen Verfahren ist das Verhältnis von Kieselsäure zu Aluminiumhydroxyd im Mischgel abhängig von dem Gehalt an Kieselsäure und Aluminiumoxyd in den Ausgangsmaterialien, wie Schlacken oder Aluminiumsilikaten.

2. Aus Alkalisilikat- und Aluminiumsalzlösungen

Mischgele beliebiger Zusammensetzung können erhalten werden, wenn man zu deren Bereitung von Alkalisilikat- und Aluminiumsalzlösung ausgeht, und die Ausbildung der Gelkomponenten gleichzeitig vornimmt.

a) Durch Ausfällung

Durch gleichzeitige Ausfällung der Gelkomponenten aus Lösungen von Alkali- und Aluminiumsalzlösungen stellen z. B. H. N. Holmes und J. A. Anderson⁵⁾ ein zu Adsorptionszwecken geeignetes Mischgel her.

Durch Vermischen einer Natriumsilikat- und Aluminiumsulfatlösung stellt J. Ch. Stewart⁶⁾ ein als Adsorbens für die Mineralölindustrie ge-

eignetes Mischgel her. Die bei der Umsetzung erhaltene Gallerte wird getrocknet, gemahlen, gewaschen und anschließend bei 200° aktiviert.

In einer Feinheit entsprechend 200 Maschen (je Zoll) dient das Mischgel als Entfärbungsmittel, in einer Feinheit von 40 Maschen (je Zoll) als Adsorptionsmittel.

Die adsorptiven und katalytischen Eigenschaften des Mischgels können durch die bei der Ausfällung des Mischgels oder bei dessen weiterer Aufarbeitung einzuhaltenden Arbeitsbedingungen weitgehend beeinflußt werden.

Um zu einem hochaktiven Mischgel zu gelangen, ist es nach Feststellungen von W. A. Patrick⁷⁾ notwendig, die Lösungen, aus denen die Hydroxyde gefällt werden, in solchem Verhältnis bei Temperaturen zwischen 15 und 80° unter heftigem Rühren zu mischen, daß das Lösungsgemisch nicht unmittelbar sondern erst nach etwa 2 bis 5 Stunden zu einer homogenen Gallerte erstarrt. Dabei wird das Verhältnis der Säurelösung zu der 3 bis 8 prozentigen Silikat- und Aluminatlösung so gewählt, daß der Säuregrad der Lösung innerhalb einer Konzentration von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{5}{10}$ Mol/Liter liegt. Nach dem Erstarren wird die Gallerte in Stücke gebrochen, gewaschen und getrocknet. Das Trocknen des Mischgels erfolgt durch 4- bis 8-stündiges Erhitzen im Luftstrom bei einer Temperatur von 75 bis 120°. Zur Steigerung der Aktivität kann das Gel anschließend noch bei einer zwischen 300 und 400° liegenden Temperatur erhitzt werden.

Die gemeinsame Ausfällung eines aus Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd bestehenden Mischgels nehmen Th. P. Hilditch und H. J. Wheaters gemeinsam mit der Firma J. Grosfield and Sons Ltd.⁸⁾ in der Weise vor, daß sie ein Gemisch aus Siliciumverbindungen, Natriumaluminat und Natriumkarbonat mit verdünnten Säurelösungen kochen und das unlösliche Reaktionsprodukt nach dem Abfiltrieren waschen und trocknen.

Zur Gewinnung eines als Katalysator geeigneten Mischgels gehen J. R. Bates und H. A. Shabaker⁹⁾ von Lösungen von Natriumsilikat und Natriumaluminat aus, denen Koagulationsmittel in Form einer Lösung von Ammoniumchlorid zugesetzt werden. Das erhaltene feuchte Mischgel wird in einer ausreichenden Dicke einer raschen Erhitzung auf 49 bis 99° etwa 10 Minuten bis 2 Stunden ausgesetzt, danach bei dieser Temperatur getrocknet und anschließend in einer Atmosphäre von Luft und Wasserdampf bei der gleichen Temp. bis zu 2 Stunden behandelt.

Einen hochwirksamen Spaltkatalysator stellt die Firma Universal Oil Products Co.¹⁰⁾ gleichfalls durch Vermischen einer Natriumaluminatlösung mit einer Wasserglaslösung und Fällen mit Ammoniak her. Die dabei anfallende Gallerte wird gründlich gewaschen, bis auf etwa 15 Prozent Wasser entwässert, gemahlen und dann bei etwa 425 bis 540° calciniert.

Beim Fällen von Alkalisilikat- und Aluminatlösungen muß man zwecks Erzielung von Mischgelen mit besonderen Eigenschaften, insbesondere Oberflächen- und Porenausbildung, einen bestimmten pH-Wert einhalten.

⁷⁾ E. P. 212 065, A. P. 1 682 242, Canad. P. 251 294, Silica Cel Corp.

⁸⁾ E. P. 206 268, Th. P. Hilditch, H. J. Wheaters und J. Grosfield and Sons Ltd.

⁹⁾ A. P. 2 412 958, Houdry Process Corp.

¹⁰⁾ F. P. 847 515, Universal Oil Products Co.

⁴⁾ D. R. P. 739 592, I. G. Farbenindustrie A. G.

⁵⁾ H. N. Holmes und J. A. Anderson, Ind. Engng. Chem. 17, 280 (1925).

⁶⁾ A. P. 1 592 543, Shell Co.

Ein für Adsorptions- und katalytische Zwecke gleich gut geeignetes Mischgel wird z. B. erhalten, wenn man wäßrige Lösungen von Alkalisilikat und Aluminiumverbindungen, gegebenenfalls unter Zugabe von Alkalilösungen, so mischt, daß die Mischung annähernd neutral oder sauer ist¹¹⁾. Der hierbei erhaltene Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt und gewaschen. Das noch feuchte Mischgel wird dann fein vermahlen, getrocknet und durch Erhitzen aktiviert.

Die adsorptiven und katalytischen Eigenschaften von aus Kieselsäure und Tonerde aufgebauten Mischgelen sind nach R. Griesbach, W. Michael und K. Röhre nicht nur abhängig von der bei der Fällung der Hydrosol angewandten Wasserstoffionenkonzentration, sondern auch von dem pH-Wert, bei dem das Auswaschen der Gallertmassen erfolgt.

Unter Beachtung dieser Gesichtspunkte wird ein zu katalytischen Zwecken geeignetes Mischgel z. B. in folgender Weise erhalten:

Eine 3proz. Wasserglaslösung wird unter lebhaftem Rühren mit 30proz. Aluminiumnitratlösung versetzt, bis die Lösung eine Wasserstoffionenkonzentration entsprechend einem pH-Wert von 4 aufweist. Hierauf wird die erhaltene Aluminiumhydroxyd-Kieselsäure-Fällung mit 1proz. Aluminiumnitratlösung gleicher Wasserstoffionenkonzentration gewaschen.

Die erhaltene Gallerte wird dann zunächst auf dem Wasserbade und anschließend im Trockenschrank getrocknet.

Auch bei der von F. Stöwener und W. Ziese¹²⁾ ausgearbeiteten und später noch behandelten Darstellungsweise von Mischadsorbentien auf Basis von Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd ist ein bestimmter pH-Wert bei der Bereitung und Trocknung der Gallerte einzuhalten.

Beim Trocknen der aus Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd bestehenden wasserhaltigen Gallerten fallen 30 bis 100 Prozent des Mischgels in Form von zusammenbackenden mehr oder minder groben Klumpen an. Diese Konglomerate sind auch nicht durch noch so feines Mahlen in eine für die Verwendung als Katalysator geeignete Form zu bringen.

Nach K. J. Nelson¹⁴⁾ kann man das Zusammenballen beim Trocknen dadurch verhindern, daß man der Mischgallerte etwa 5 bis 30 Prozent eines bereits getrockneten Mischgels zusetzt und die Mischung dann in einem Strom heißer Luft bei etwa 260 bis 538° trocknet. Durch diese Maßnahme wird der Anteil an zusammengeballten Teilchen auf etwa 10 Prozent herabgesetzt. Die agglomerierten Teilchen werden abgesiebt und als Zusatzmittel in den Kreislauf zurückgeleitet.

b) Durch Zerstäuben

Eine von den bisher beschriebenen Verfahren abweichende Darstellung von aus Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd bestehenden Mischgelen hat J. A. Pierce¹⁵⁾ beschrieben.

Nach Angaben dieses Forschers erhält man Mischgele der genannten Art, wenn man gleichzeitig Lösungen von Natriumsilikat (Wasserglas) und

von Aluminiumchlorid zerstäubt. Die hierbei erhaltenen Gelteilchen werden dann unter Wasser, Mineralöl, Isopropylalkohol gesammelt.

B) Durch aufeinanderfolgende Ausbildung der Gelkomponenten

Durch die bisher behandelten Verfahren werden Mischgele aus Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd erhalten, die hinsichtlich ihres Aufbaues als homogen anzusehen sind.

Nimmt man dagegen die Abscheidung der beiden Gelkomponenten nicht gleichzeitig, sondern in zeitlich aufeinanderfolgenden Stufen vor, so erhält man Mischgele, die ein mehr oder weniger heterogenes Gelgerüst aufweisen.

Man kann Mischgele dieser Art entweder dadurch erhalten, daß man im Verlaufe oder nach Ausbildung der einen Gelkomponente die zweite Gelkomponente ausfällt oder nach erfolgter Ausbildung des Kieselsäuregels das Aluminiumoxyd aus dessen Salzen durch Erhitzen zur Ausscheidung bringt.

1. Durch aufeinanderfolgende Fällung der Gelkomponenten

Bei dieser Verfahrensgruppe wird zunächst von der einen Gelkomponente ein Sol, eine Gallerte oder das Gel selbst gebildet und in irgend einer Stufe dieser Gelbildung die Ausfällung der zweiten Gelkomponente bewirkt.

Als einen Übergang zwischen den durch gleichzeitige und aufeinanderfolgende Fällung hergestellten Mischgelen kann die von M. Pier, W. v. Fünen und G. Free¹⁶⁾ beschriebene Arbeitsweise zur Herstellung eines Kieselsäure-Aluminiumhydroxyd-Mischgels angesehen werden.

Nach diesem Verfahren läßt man eine durch Versetzen einer Wasserglaslösung mit Säure erhaltene Lösung eines Kieselsäuresols gemeinsam mit einer Lösung eines Aluminiumsalzes, der noch geringe Mengen anderer Metallsalze zugesetzt sein können, in eine ammoniakalische Lösung einlaufen. Diese ammoniakalische Lösung, z. B. eine wäßrige Ammoniumkarbonatlösung oder Ammoniakwasser, wird zweckmäßig auf einer höheren Temperatur gehalten. Man verwendet von der ammoniakalischen Lösung zweckmäßig eine so große Menge, daß die Mischung nach der Fällung noch alkalisch bleibt. Nach der Ausfällung trennt man das Mischgel von der Flüssigkeit ab, wäscht und trocknet dasselbe.

Zu einer mit 3 Liter Wasser verdünnten Lösung von 250 ccm Natronwasserglas (32 g SiO₂ in 100 ccm Wasser) fügt man 160 ccm konzentrierte Salzsäure sowie eine Lösung von 345 g krist. Aluminiumnitrat, 6 g Eisennitrat und 16 g krist. Magnesiumnitrat in 2 Liter Wasser. Die klare Lösung wird langsam unter Umrühren in 290 ccm 25proz. Ammoniaklösung gegossen. Der entstehende Niederschlag wird filtriert, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet und auf 400° erhitzt.

Man erhält einen zur Spaltung von Kohlenwasserstoffen und zur Druckhydrierung von Kohlen, Teeren oder Mineralölen gleich gut geeigneten Katalysator.

Nach demselben Prinzip stellt die Firma Universal Oil Products Co.¹⁷⁾ einen aus Kieselsäuregel und Tonerdegel bestehenden Mischkontakt durch Vermischen einer Natriumaluminatlösung

¹¹⁾ E. P. 571 123, Peter Spence & Sons Ltd., W. C. Davies und Ch. E. Hall.

¹²⁾ D. R. P. 717 651, I. G. Farbenindustrie A. G.

¹⁴⁾ F. P. 918 722 A. P., 2 438 450, Standard Oil Development Co.

¹⁵⁾ F. P. 922 694, Standard Oil Development Co.

¹⁶⁾ D. R. P. 742 065, I. G. Farbenindustrie A. G.

¹⁷⁾ F. P. 847 515, Universal Oil Products Co.

mit einem Kieselsäuresol und Fällen des Aluminiumhydroxyds mit Ammoniak her. Die erhaltene Gallerte wird gründlich ausgewaschen, bis auf 15 Prozent Wasser entwässert, gemahlen und bei etwa 425 bis 540° calciniert.

In ähnlicher Weise bereitet G. C. Connolly¹⁸⁾ einen zum Spalten von Kohlenwasserstoffen geeigneten Mischkontakt. Zunächst wird z. B. aus Wasserglas und verdünnter Schwefelsäure ein Kieselsäuresol hergestellt. Dieses wird mit einer Aluminiumsalzlösung, z. B. von eisenfreiem krist. Aluminiumsulfat imprägniert. Dann wird das Sol durch Erhitzen auf 65,5° und ein- bis zweistündige Stehen in ein Gel verwandelt. Dann wird das Aluminiumsalz durch Zugabe von Ammoniaklösung in Aluminiumhydroxydgel übergeführt. Nach beendeter Umsetzung wird das Gelgemisch abgetrennt und etwa 23 Stunden lang mit einer alkalischen Waschlösung von etwa pH-Wert 8,0 und anschließend mit einer sauren Lösung mit einem pH-Wert von 4 etwa 22 Stunden lang gewaschen.

Bei der Herstellung von Mischgele kann man auch so vorgehen, daß man zunächst von der einen Gelkomponente eine Gallerte herstellt, diese mit einer Lösung eines Salzes imprägniert und aus der auf der Gallerte niedergeschlagenen Salzlösung die zweite Gelkomponente zur Abscheidung bringt.

Meist geht man bei dieser Arbeitsweise von einer Kieselsäuregallerte aus, die mit einer Aluminiumsalzlösung getränkt wird. Aus letzterer wird dann das Aluminiumhydroxydgel abgeschieden.

Nach diesem Prinzip fällen J. K. Chowdhury und R. Ch. Bagchi¹⁹⁾ zunächst durch Hinzufügen von Salzsäure zu einer Natriumsilikatlösung eine Kieselsäuregallerte. Diese wird nach dem Auswaschen und Zerkleinern in eine Aluminiumsulfatlösung eingerührt. Zu dieser Suspension läßt man unter ständigem Rühren eine wäßrige Ammoniaklösung zufließen. Nach dem Erstarren wird die Gallerte gut ausgewaschen und zuerst vorsichtig bei 60 bis 80° und dann anschließend während 2 Stunden bei 230 bis 235° getrocknet.

Auf diese Weise hergestellte Mischgele sind nicht nur brauchbare Adsorbentien, sondern können mit Vorteil als Katalysatoren bei der Spaltung von Kohlenwasserstoffen Verwendung finden.

Zur Bereitung geeigneter Kontakte wird nach einem Verfahren der Firma I. G. Farbenindustrie A. G.²⁰⁾ ein aus einer Wasserglaslösung erzeugtes Kieselsäuregel in noch feuchtem Zustand, also als Gallerte, mit einer Aluminiumchloridlösung vermischt unter gleichzeitiger oder nachträglicher Zugabe eines Fällungsmittels für das Aluminiumsalz zwecks Überführung des letzteren in ein Tonerdegel.

Ein Gewichtsteil Natronwasserglas, das 0,28 Gewichtsteile Kieselsäure enthält, wird in 9 Gewichtsteilen Wasser gelöst und daraus die Kieselsäure mit 0,23 Gewichtsteilen Ammoniumchlorid, gelöst in 1,5 Gewichtsteilen Wasser, gefällt. Hierzu gibt man unter Rühren 0,28 Gewichtsteile krist. Aluminiumnitrat, gelöst in 1,5 Gewichtsteilen Wasser, und konzentriertes Ammoniakwasser bis zur alkalischen Reaktion. Das Ganze wird aufgekocht,

dann filtriert und der Niederschlag mit heißem Wasser gewaschen und bei 200° getrocknet.

Das trockene Mischgel wird durch Zerkleinern auf Erbsengröße gebracht.

Dieses Mischgel gibt bei der Spaltung höhere Ausbeuten an niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen als ein durch nachträgliches Beladen eines Kieselsäuregels mit Tonerdegel erhaltener Kontakt, wie die nachstehende Gegenüberstellung zeigt.

Wurden über das Mischgel bei 460° und bei gewöhnlichem Druck die Dämpfe eines deutschen Erdöldestillates, das zwischen 200 und 300° siedet, geleitet, so erhält man bei einmaligem Überleiten 35 Gewichtsprozent bis 200° siedender Kohlenwasserstoffe, bezogen auf das angewandte Öl, mit einer Octanzahl von 77.

Verwendet man unter denselben Bedingungen einen Katalysator, der durch Tränken von fertiger, mit Salzsäure angesauerter aktiver Kieselsäure mit Aluminiumnitratlösung, Trocknen und Erhitzen auf 450° hergestellt wurde und den gleichen Kieselsäure- und Aluminiumoxydgehalt aufweist, so erhält man beim Spalten des gleichen Mittelöls ein Spaltprodukt, das nur 25 Gewichtsprozent bis 200° siedende Anteile mit einer Octanzahl unter 75 enthält.

Ein gegen Temperatur- und Wasserdampfeinflüsse beständiges Mischgel wird nach Ch. M. Kimberlin jr.²¹⁾ erhalten, wenn man das noch feuchte Kieselsäuregel bei Temperaturen zwischen 65 und 100° eine bis 24 Stunden mit Wasser wäscht und erst dann das Kieselsäuregel mit Aluminiumsalzen imprägniert.

Man stellt beispielsweise zunächst ein Kieselsäuregel aus Wasserglas und Schwefelsäure her, emulgiert mit einem Mineralöl, vorzugsweise in Gegenwart eines Emulgators, wie Lecithin, läßt bis zur beginnenden Gelbildung stehen und sich dann dieses unter mildem Rühren bei etwa 60 bis 80° bilden, verdrängt anschließend das Öl durch Wasser und wäscht bei 65 bis 100°. Man imprägniert dann das Kieselsäuregel mit einem Aluminiumsalz, filtriert die überschüssige Salzlösung ab, behandelt mit wäßrigem oder gasförmigem Ammoniak, wäscht nochmals wie vorgeschrieben und trocknet in Luft bei etwa 177°.

Zur Herstellung eines Mischgels, das als Katalysator beim Spalten von Kohlenwasserstoffen sowie zur Druckhydrierung von Kohlen, Teeren und Mineralölen Verwendung findet, geht die Firma I. G. Farbenindustrie A. G.²²⁾ von handelsüblicher aktiver Kieselsäure aus, die bis zu 50 Prozent und mehr Wasser enthalten kann. Diese wird in eine wäßrige Aluminiumsalzlösung eingebracht. Im allgemeinen beträgt hierbei das Volumen der Lösung das 10- bis 50-fache des Volumens des Kieselsäuregels.

Es ist nicht notwendig, die Kieselsäure gleich in die gesamte Menge des Lösungsmittels zu bringen. Man kann die Lösung auch allmählich nachgießen oder das Kieselsäuregel in eine konzentrierte Aluminiumsalzlösung bringen und dann Wasser nachgießen.

Das Kieselsäuregel wird in dem Behandlungsgefäß zweckmäßig auf einer oder mehreren Siebplatten angeordnet und der Aluminiumsalzlösung bei Temperaturen von z. B. 60 bis 100° mindestens 1 Stunde lang oder mehr, z. B. bis zu 10 Stunden, ausgesetzt. Im allgemeinen genügen 2 bis 5 Stun-

¹⁸⁾ A. P. 240 408, Standard Oil Development Co.

¹⁹⁾ J. K. Chowdhury und R. Ch. Bagchi, J. Indian chem. Soc. 5, 111 (1928).

²⁰⁾ D. R. P. 739 510, I. G. Farbenindustrie A. G.

²¹⁾ F. P. 923 494, Standard Oil Development Co.

²²⁾ D. R. P. 740 309, I. G. Farbenindustrie A. G.

den je nach der Porengröße des Kieselsäuregels. Hierbei wird die Kieselsäure von der Aluminiumsalzlösung völlig durchdrungen.

Aus der auf dem Kieselsäuregel niedergeschlagenen Aluminiumsalzlösung kann man das Aluminiumhydroxydgel durch Ausfällung abscheiden. Diese Ausfällung erfolgt durch Zusatz von Ammoniak oder Ammoniumkarbonat und zwar zweckmäßigerweise erst dann, nachdem die Quellung der Kieselsäure eingetreten ist. Nach der Ausfällung des Aluminiumhydroxydgels wird das Mischgel mit der mehrfachen Raummenge Wasser mehrmals gewaschen und bei Temperaturen von etwa 70 bis 100° getrocknet. Anschließend wird der getrocknete Kontakt langsam, z. B. im Verlauf von einer halben bis drei Stunden auf oberhalb 450°, insbesondere 500 bis etwa 800° erhitzt und einige Zeit, z. B. eine bis fünf Stunden, auf dieser Temperatur gehalten. Das so erhaltene Mischgel wird dann zu Stücken von gewünschter Größe zerkleinert.

Zu einem mit Tonerdegel überzogenen Kieselsäuregel gelangt man auch, wenn man fertig vorgebildetes Kieselsäuregel mit einem Tonerdesol überzieht und aus letzterem durch Einwirkung von Elektrolyten oder durch scharfes Erhitzen Tonerdegel abscheidet²³⁾.

Zum Imprägnieren des Kieselsäuregels eignet sich nach F. Stöwener²⁴⁾ besonders ein kolloidlösliches Aluminiumhydroxyd, das man nach Angaben des gleichen Forschers²⁵⁾ in folgender Weise erhält:

Man läßt Salze des Aluminiums und Stoffe, die diese Salze unter Hydroxydbildung zu zersetzen vermögen, in etwa stöchiometrischem Verhältnis, zweckmäßig in mehreren Stufen aufeinander einwirken. Das erhaltene Aluminiumhydroxyd wird dann einer Behandlung mit Peptisationsmitteln und einer schonenden Wasserentziehung unterworfen. In einem auf die Fällung folgenden Abschnitt des Verfahrens wird das Mischgel von dem bei der Herstellung entstandenen Salzen befreit.

Nach den vorgeschriebenen Verfahren werden Mischgele erhalten, bei denen das Kieselsäuregel mit Aluminiumhydroxydgel überzogen ist. Geht man jedoch von fertig vorgebildetem Aluminiumhydroxydgel aus und fällt auf diesem aus einer Natriumsilikatlösung das Kieselsäuregel aus, so erhält man umgekehrt ein mit Kieselsäuregel beladenes Tonerdegel.

Auf diese Weise lassen J. K. Chowdhury und H. N. Pal²⁶⁾ zu einer Aufschlammung von Aluminiumhydroxyd in einer Natriumsilikatlösung unter Rühren Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion einlaufen. Man rührt dann bis zur vollständigen Ausfällung des Kieselsäuregels und aktiviert das Gasgemisch nach der Aufarbeitung im Luftstrom bei einer Temperatur von 220 bis 230°.

2. Durch thermische Zersetzung von Aluminiumsalzen

Bei der Herstellung von Mischgelen durch Behandlung von fertig vorgebildetem Kieselsäuregel mit Aluminiumsalzlösungen und Niederschlagen des Aluminiumhydroxydgels mit Fällungs-

mitteln ergibt sich der Nachteil, daß das auf der äußeren Oberfläche des Kieselsäuregels gebildete Aluminiumhydroxydgel die Diffusion der Lösung des Fällungsmittels in das Innere des Kieselsäuregels sehr verlangsamt, so daß eine gleichmäßige Beladung des Kieselsäuregels mit dem Aluminiumhydroxydgel oft nicht gewährleistet ist.

Auch die weitere vorgeschlagene Arbeitsweise, bei der ein fertig vorgebildetes Kieselsäuregel mit einem Gemisch einer Aluminiumsalzlösung und den zur Abscheidung des Aluminiumhydroxyds notwendigen Fällungsmitteln getrocknet wird, zeigt einen Nachteil, und zwar den, daß das außerhalb des Kieselsäuregels ausgefällte Aluminiumhydroxydgel nicht in der Lage ist, in die feinen Poren des Kieselsäuregels einzudringen.

Eine bessere Verteilung von Aluminiumoxyd auf dem Kieselsäuregel kann man jedoch erzielen, wenn man das Kieselsäuregel mit einer thermisch leicht zersetzbaren Aluminiumsalzlösung imprägniert und das Aluminiumoxyd durch Erhitzen des Gemisches zur Abscheidung bringt.

Auf diese Weise stellt z. B. A. Voorhies jr.²⁷⁾ einen Kieselsäuregel-Aluminiumoxyd-Mischkontakt her. Zum Beladen des Kieselsäuregels verwendet er eine Aluminiumsalzlösung, besonders eine Lösung von Aluminiumnitrat. Das mit dieser Salzlösung imprägnierte Kieselsäuregel wird nach dem Trocknen bis zur Zersetzung des Aluminiumsalzes erhitzt.

H. R. Arnold und W. A. Lazier²⁸⁾ unterwerfen zunächst das Kieselsäuregel einer Vakuumbehandlung, um adsorbierte Stoffe zu entfernen, und beladen erst dann unter Aufrechterhaltung des Vakuums das Kieselsäuregel mit einer Aluminiumnitratlösung. Die Masse wird nach dem Trocknen auf eine Temperatur von 400 bis 450° erhitzt, wobei das Aluminiumnitrat in Aluminiumoxyd übergeführt wird.

Beispielsweise wird das nach irgend einem Verfahren erhaltene Kieselsäuregel bei 400° im Vakuum erhitzt und nach dem Abkühlen mit einer Aluminiumnitratlösung beladen. Hierauf wird getrocknet und auf 400 bis 450° erhitzt.

Das Beladen des Kieselsäuregels mit der Aluminiumsalzlösung kann auch nach dem bereits beschriebenen Verfahren der Firma I. G. Farbenindustrie A. G.²⁹⁾ erfolgen. Die Überführung des Aluminiumsalzes durch thermische Zersetzung in Aluminiumoxyd kann dabei z. B. in folgender Weise erfolgen:

1 kg krist. Aluminiumnitrat wird in 25 Liter Wasser gelöst. In diese Lösung wird 1 kg feinkörnige aktive Kieselsäure eingetragen. Die Lösung wird auf einer Temperatur von 80 bis 100° gehalten. Als dann wird die Flüssigkeit abgesaugt.

Die von der Flüssigkeit abgetrennte Masse wird dann dreimal mit der fünffachen Raummenge Wasser gewaschen, bei 100 bis 150° getrocknet und dann innerhalb von zwei Stunden auf 600° erhitzt und 3 bis 6 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Das Mischgel wird dann in Pillenform gebracht.

Wird über dieses Mischgel im Reaktionsofen bei 460° ein Mittelöl aus deutschem Erdöl geleitet, so erhält man bei einem Durchsatz von 1 kg Öl

²³⁾ Schwz. P. 185 935, I. G. Farbenindustrie A. G.

²⁴⁾ D. R. P. 745 752, I. G. Farbenindustrie A. G.

²⁵⁾ D. R. P. 742 304 I. G. Farbenindustrie A. G.

²⁶⁾ J. K. Chowdhury und H. N. Pal, J. Indian chem. Soc. 7, 451 (1930).

²⁷⁾ F. P. 864 283, A. P. 2 230 552, Standard Oil Development Co.

²⁸⁾ A. P. 1 939 647 E. I. du Pont de Nemours & Co.

²⁹⁾ D. R. P. 740 309 I. G. Farbenindustrie A. G.

je kg Katalysator und Stunde aus dem Ausgangsöl 30 Prozent Benzin.

Verwendet man an Stelle des vorbeschriebenen Katalysators einen solchen, der durch Tränken von aktiver Kieselsäure mit Aluminiumnitratlösung und Ausfällung des Aluminiumhydroxydgel mit Ammoniak, Trocknen und Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 450° hergestellt wurde, so erhält man bei Einhaltung gleicher Bedingungen und bei gleichem Ausgangsstoff und Durchsatz nur 25 Prozent Benzin.

Das auf vorbeschriebene Weise erhaltene Mischgel eignet sich vorzüglich zum Spalten von Kohlenwasserstoffen.

Durch die bei der thermischen Zersetzung des Aluminiumsalzes freierwerdende Säure wird sowohl eine Sinterung des Kieselsäuregels als auch des gebildeten Aluminiumoxyds bewirkt. Hierdurch wird die an sich hohe katalytische Aktivität des Mischgels vielfach herabgesetzt.

Mischgele, die diesen Nachteil nicht zeigen, werden nach F. Stöwener³⁰⁾ erhalten, wenn man Aluminiumsalze zusammen mit bestimmten Stickstoffverbindungen in Gegenwart von Kieselsäuregel bis zur Abscheidung von Aluminiumoxyd erhitzt.

Als Stickstoffverbindungen kommen solche Derivate des Kohlendioxyds oder ihre schwefel-, selen- oder tellurhaltigen Analogen in Frage, bei denen mindestens eines der vorhandenen Stickstoffatome an Kohlenstoff gebunden sind. Es kom-

men hier außer Harnstoff und dessen Abkömmlingen insbesondere Ammoniumkarbanat, Urethan, Guanidin und dessen Salze, ferner Cyanamid, Ammoniumcyanat usw. in Betracht.

Als Aluminiumsalze kommen lösliche Salze, basische Salze, z. B. solche von der Zusammensetzung $Al(OH)_3Cl$ oder $Al_2(OH)_5Cl_3$, als solche oder in Form ihrer Lösungen zur Anwendung.

Man vermischt Lösungen dieser Aluminiumsalze bei gewöhnlicher Temperatur mit so viel Harnstoff, daß auf 1 Mol Chlor 1 bis 2 Mole, besser 1,05 bis 1,30 Mol Harnstoff kommen.

Mit dieser Mischung wird das Kieselsäuregel getränkt und letzteres dann erhitzt. Es scheidet sich Aluminiumhydroxyd auf dem Kieselsäuregel ab, während Kohlenensäure entweicht.

Man kann auch von Aluminatlösung ausgehen und diese mit Harnstoff zu einer Lösung vermischen, mit der man das Kieselsäuregel trinkt oder verkitten kann und aus der sich beim Erhitzen das Aluminiumhydroxyd abscheidet.

Brauchbare Spaltkontakte werden nach Angaben der Firma Standard Oil Development Co.³¹⁾ auch erhalten, wenn man eine leicht in das Oxyd übergehende Aluminiumverbindung mit wasserhaltigem Kieselgel vermischt und die Mischung unter gleichzeitiger Überführung der Aluminiumverbindung in das Oxyd entwässert.

(Fortsetzung folgt)

³¹⁾ F. R. 852 416, Hol. P. 372 579 Standard Oil Development Co.

³⁰⁾ D. R. P. 740 634 I. G. Farbenindustrie A. G.

Wissenschaftliche Kurzberichte

Mit dieser hiermit eröffneten Abteilung beabsichtigen Herausgeber und Verlag allen Fachkollegen in Zukunft durch **kurze, vorläufige Mitteilungen eine rasche Sicherung der Priorität** in den einschlägigen Gebieten zu ermöglichen. — Die Manuskripte sollen möglichst einen Umfang von 1 bis höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen, keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten und als „**Wissenschaftliche Kurzberichte**“ bei der Einsendung gekennzeichnet sein. Es wird angestrebt, die eingehenden Notizen jeweils im nächstfolgenden Heft zu bringen, d. h. Erscheinungsfristen von etwa 1½ Monaten nach der Einsendung einzuhalten. Aus diesem Grunde wird um Einreichung von **sauber geschriebenem Text, eindeutig leserlichen Formeln und klischierfähigen Abbildungsunterlagen** gebeten, damit unter Vermeidung der Autorkorrektur die Durchsicht unmittelbar von den Herausgebern bei der Revision vorgenommen werden kann. — Die volle Verantwortung für den Inhalt dieser Notizen trägt der Autor selbst. Sonderdrucke werden in gleicher Zahl wie bei den Originalarbeiten vom Verlag kostenlos zur Verfügung gestellt. — Eingehende Beiträge zu dieser Rubrik sind an Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/L., Marbacher Weg 15 zu richten. **Herausgeber und Verlag**

Zum Problem der Kaltver Streckung hochpolymerer Substanzen

Von F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 28. August 1949)

Die Eigenschaft Kaltver Streckbarkeit ist zunächst wohl durch das besondere Verhalten der Polyamide bekannt geworden. Fasern, Bänder, Folien und Fäden aus Nylon z. B. erhalten ihre hohen Festigkeitswerte und ihre vorzüglichen elastischen Eigenschaften erst durch die Nachver Streckung im kalten Zustand, bei der das mehrfache ihrer ursprünglichen Länge erreicht wird. Kaltver Streckbarkeit hat sich jedoch inzwischen bei einer ganzen Reihe von hochpolymeren Substanzen (z. B. bei Saran, Polyurethanen etc.) feststellen lassen, so daß eine Erklärung dieser Eigenschaft auf Grund des speziellen molekularen Baues gerade der Polyamide nicht mehr berechtigt erscheint und von einer ganz allgemeinen Basis aus angestrebt werden muß.

Einige Versuche an PC-Folien und -Fasern, zunächst im Hinblick auf andere Zusammenhänge durchgeführt, scheinen auf eine allgemeine Erklärungsmöglichkeit der Kaltver Streckbarkeit hinzuweisen.

PC-Bänder (Streifen aus Vinifol) zeigen bei normaler Zimmertemperatur eine Kaltver Streckung von 30–50%. Dieser Betrag nimmt mit steigender Temperatur ab, um in der Nähe des Erweichungspunktes völlig zu verschwinden, sofern man darunter den Anteil der relativen Dehnung bezeichnet, bei dem deutlich ein stark orientierter und ein weniger orientierter Anteil, überbrückt durch einen engen Bereich, in dem die Materie fließt (sich umordnet), koexistent sind. Gleichzeitig beobachtet man mit steigender Temperatur

eine Annäherung des Orientierungsgrades beider Anteile (beobachtet z. B. durch die Doppelbrechung) so daß schließlich nahe beim Erweichungspunkt dieser in beiden identisch wird.

Verbindet man in einer Temperaturserie von Dehnungs-Spannungs-Diagrammen, bestimmt an PC-Fasern, die Knickpunkte der Kurven, die ungefähr Beginn und Ende des „Zweiphasenzustandes“ entsprechen, so erhält man eine Aufteilung der $\tau - \Delta l/l$ -Ebene in einen Flächenbereich, in dem allein Kaltver Streckung möglich ist, und in einen, in dem sie nicht auftreten kann (Abb. 1). Die Ähnlichkeit mit den Isothermen eines van der Waalschen Gases kommt in gewisser Hinsicht noch deutlicher heraus, wenn man statt der relativen Verlängerung $\Delta l/l$ deren reziproken Wert

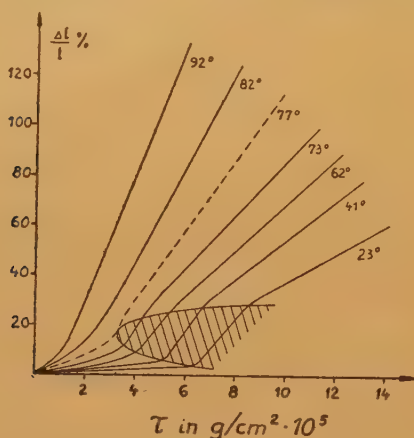


Abb. 1 Dehnungs-Spannungs-Diagramme von PC-Fasern bei verschiedenen Temperaturen. Schraffierter Bereich = Bereich der Kaltver Streckung (Bereich der zwei koexistierenden Phasen)

$m = l/\Delta l$ einführt, da dann aus den Hooke'schen Geraden bei höheren Temperaturen Hyperbeln werden.

Tatsächlich erscheint es uns nicht ungewöhnlich, im Bereich der Kaltver Streckung von zwei Phasen zu sprechen, einer hochorientierten mit kleiner Entropie und kleinerer Enthalpie, und einer weniger orientierten (bei den tieferen Temperaturen fast kaum orientierten) mit größerer Entropie und größerer Enthalpie. Die erstere entspricht dem flüssigen, die letztere dem gasförmigen Zustand beim Gas. Und beide können eben nur innerhalb gewisser $\tau - \Delta l/l$ -Bereiche koexistieren.

Man kann nun, genau wie bei der idealen Gasgleichung, an der Hooke'schen Gleichung

$$\tau = \text{const} \frac{\Delta l}{l} \quad \text{bzw.} \quad \tau \cdot m = \text{const}$$

entsprechende Korrekturglieder anbringen und erhält

$$\tau = \frac{\text{const}}{m-b} - \frac{a}{m^2}$$

analog zur van der Waalschen Gleichung

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

Leichte Umformung ergibt

$$\tau = \text{const} \cdot \frac{\Delta l}{l} \cdot \frac{1}{1 - b \cdot \frac{\Delta l}{l}} - a \cdot \left(\frac{\Delta l}{l} \right)^2$$

Die beiden eingeführten Größen a und b haben folgende physikalische Bedeutung:

b entspricht der van der Waals'schen Volumkorrektur und hängt unmittelbar mit der maximal möglichen Streckung einer Kette aus einer gewissen Zahl Segmenten bis zur Erzielung völliger Orientierung zusammen. Für kleines $\Delta l/l$ wird der Korrekturfaktor

$$\frac{1}{1 - b \frac{\Delta l}{l}} \sim 1.$$

(Hooke'sches Gesetz).

Die Größe a hat jedoch ebenfalls eine zum van der Waals'schen Falle analoge Bedeutung: Mit steigender Parallelisierung (Vorordnung) der Ketensegmente werden die richtenden Kräfte (Kraftfelder) zwischen den Segmenten verschiedener Kettenmolekeln immer wirksamer werden, die diese zum spontanen Einspringen in gegenseitige Gitterlagen bringen. $a(\Delta l/l)^2$ bedeutet also die Unterstützung der Streckung (und damit eine Verminderung der notwendigen äußeren Spannung τ) durch die gegenseitigen zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Es ist leicht einzusehen, daß die erreichte Vorordnung sich nicht prop. $\Delta l/l$ sondern prop. $(\Delta l/l)^2$ auswirken muß.

Man hat also eine zur van der Waals'schen Gleichung völlig analoge Gleichung dritten Grades vor sich, die alle weiteren Folgerungen sinngemäß zu übertragen gestattet. Komplizierend dabei ist die Tatsache, daß im allg. dem const. nicht die einfache Bedeutung $c \cdot T$ entsprechend dem $R \cdot T$ der Gasgleichung zukommt, und daß ferner bei jeder experimentellen Verifikation beachtet werden muß, daß wirkliche Gleichgewichtszustände bei Hochpolymeren sich nur sehr schwer (zuweilen garnicht mehr) einstellen. Man muß also die Zeiteffekte entsprechend extrapolieren oder durch geeignete Ansätze zusätzlich berücksichtigen (Abb. 2). Es hat daher auch keinen Zweck, eine über die Genauigkeit der van der Waals'schen Gleichung hinausgehende Approximation, wie bei den realen Gasen für diesen Fall, zu suchen¹⁾.

Die wesentliche Erkenntnis aus dieser Art der Diskussion der Kaltver Streckung ist dementsprechend die, daß sie nur durch Berück-

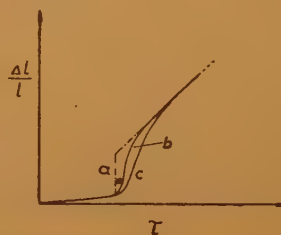


Abb. 2 Dehnungs-Spannungs-Diagramm im Prinzip bei schneller, langsamer und unendlich langsamer Ver Streckung (letzter Fall als idealisiertes Gleichgewicht)

¹⁾ Die Konstante (const.) in der Gleichung entspricht dem Elastizitätsmodul bei der Temperatur T . Sie unterteilt sich in einen Entropie- und einen (durch Beanspruchung der Valenzwinkel der Kettenatome zustande kommenden) Energie-Anteil. Der letzte Anteil kann bei ausreichender Mikrow-Brown'scher Bewegung oder sehr langsamer Verformung und nicht zu großen $\Delta l/l$ -Werten gegen den Orientierungsteil vernachlässigt werden. Ist dann noch der Vernetzungsgrad von Orientierung und Temperatur unabhängig, so gilt (nach Kuhn) $\text{const} = c \cdot T$ (T = abs. Temp.).

sichtigung der Richtkräfte zwischen den Ketten, der Kristallisationstendenz also, verstanden werden kann. Sie kann nur bei Stoffen mit einer ausgeprägten Kristallisationstendenz auftreten, vorausgesetzt allerdings noch, daß die Mikro-Brownsche Beweglichkeit groß genug bleibt, um entsprechende annähernde Gleichgewichtszustandseinstellung zu gestatten. Polystyrol ist nicht kaltverstreckbar, weil die Kristallisationstendenz zu klein sein dürfte, Zellulose deshalb, weil die gegenseitigen Kräfte gleich wieder ein zu starkes Einfrieren bewirkten²⁾.

²⁾ Die von L. Hermanne [Text. Res. J.19, 61 (1949)] kürzlich vorgeschlagene Anwendung einer

Eine genauere Diskussion und die Mitteilung der zugehörigen experimentellen Daten erfolgt später in dieser Zeitschrift.

ebenfalls der van der Waals'schen Gleichung entsprechenden Korrektur auf Spannungs-Dehnungs-Diagramme, insb. hinsichtlich Zellulose, enthält in Bezug auf b die gleiche Deutung. In Bezug auf a aber nimmt er eine andere Aufteilung vor, die wir oben in die Diskussion von „const.“ hineinsteckten. Jedenfalls ist nicht die gegenseitige Richtkraft der Kettensegmente in dem hier gemeinten Sinne entsprechend einer Kristallisationstendenz eingeführt, die ja für die Kaltverstreckung gerade wesentlich ausschlaggebend sein dürfte.

Bücherbesprechungen

Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Von Ludwig Kofler und Adelheid Kofler-Innsbruck. VIII/205 Seiten und 109 Abbildungen (Berlin 1945, Verlag Chemie GmbH.). Preis geb. DM 14.—.

Das Buch stellt eine Erweiterung der vergriffenen Monographie von L. Kofler „Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen“ dar (Beiheft Nr. 46 z. d. Ztschr. des VDCh 1942). Es zerfällt in folgende Abschnitte: I. Schmelzpunkt-Mikrobestimmung, II. Lichtbrechung der Schmelze, III. Gemische, IV. Polymorphie, V. Isomorphie, VI. Thermische Analyse, Aufnahme von Zustandsdiagrammen, VII. Kontaktmethode; Dreistoffsysteme, VIII. Quasi-eutektische Synkristallisation und Faserdrilling, IX. Flüssige Kristalle, X. Übungsbeispiele, XI. Tabellen.

Bei der Mikrobestimmung des Schmelzpunktes wird der Vorgang des Schmelzens zwischen Objektträger und Deckglas unter dem Mikroskop verfolgt. Der wesentliche Unterschied gegenüber der üblichen Makromethode liegt darin, daß das Verhalten jedes einzelnen Kriställchens oder Partikelchens vor, bei und nach dem Schmelzen beobachtet werden kann. Da die hierbei auftretenden Erscheinungen mannigfaltig und verschiedenartig sind, erfährt man durch die mikroskopische Bestimmung nicht nur den Schmelzpunkt einer Substanz, sondern noch manche andere charakteristische Eigenschaft.

Auf die großen Vorteile der Schmelzpunkt-Mikrobestimmung wurde von verschiedenen Autoren schon vor Jahrzehnten hingewiesen. Trotzdem hat sich diese Methode in den chemischen Laboratorien lange Zeit nicht eingebürgert, hauptsächlich, weil die vorgeschlagenen Apparate unter mancherlei Mängeln litten.

Es ist das große Verdienst der Autoren, für die Schmelzpunkt-Mikrobestimmung eine Einrichtung geschaffen zu haben, die leicht zu handhaben ist und zuverlässige Ergebnisse liefert. Darüber hinaus erfolgte ein Ausbau der Methode, durch den die exakte Erfassung auch noch anderer Eigenschaften als der Schmelztemperaturen erreicht wurde wie z. B. diejenige der Lichtbrechung der Schmelze oder der eutektischen Temperatur, bei der ein Stoff, gemischt mit geeigneten Testsubstanzen, schmilzt. Gerade durch die letzte Me-

thode eröffnet sich eine fast unbegrenzte Möglichkeit zur Kennzeichnung und Identifizierung organischer Substanzen, die oft an die Stelle der zum qualitativen Nachweis üblichen, häufig unsicheren Farbreaktionen treten kann.

Die Darstellung des Buches läßt an Klarheit nichts zu wünschen übrig und wird durch viele gute Abbildungen noch verdeutlicht. Sehr zu begrüßen ist die Beigabe der Übungsbeispiele, an denen sich die Grundzüge der Methodik in wenigen Tagen erlernen lassen, wie der Referent aus eigener Erfahrung bezeugen kann. Geradezu unentbehrlich für jedes organische Laboratorium sind die Tabellen, die das Buch beschließen. Sie enthalten für ungefähr 700 Substanzen die Schmelzpunkte, die eutektischen Temperaturen mit zwei verschiedenen Testsubstanzen, die Lichtbrechung der Schmelze und die Eigenschaften, die außerdem bei der Schmelzpunkt-Mikrobestimmung am meisten auffallen. Mit Hilfe dieser Tabellen lassen sich alle wichtigeren, unzersetzt schmelzenden Substanzen, die dem Organiker unter die Hände kommen, mit vollkommener Sicherheit erkennen.

Nach Meinung des Referenten sollten die Kofler'schen Methoden in allen Organiker-Laboratorien Eingang finden. Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß die dazu nötige Einrichtung wieder geliefert werden kann. Diese besteht in der Hauptsache aus einem elektrisch betriebenen „Heiztisch“ mit Thermometerablesung, der auf jedem Mikroskop verwendet werden kann, das einen Metallobjektiv besitzt.

Ansätz (Maßbach/Ufr.)

Les débouchés des matières plastiques dans L'industrie chimique. (Anwendung plastischer Massen in der chemischen Industrie). Von G. Brunerie und Mitarbeitern, 319 Seiten mit mehreren Abbildungen. (Toulouse 1948, Les Editions Amphora). Preis gebunden frs. 1620.—

Das Buch erscheint in der Reihe „Arts et Techniques des Matières Plastiques“ in verschiedenen Kapiteln. Es werden von besten Sachkennern die für die Anwendung von Kunststoffen in der chemischen Technik wichtigen Eigenschaften zusammenfassend dargestellt. Im 1. Kapitel von M. Sans findet man das Verhalten fast aller, auch der neuesten hochpolymeren Substanzen gegenüber

chemischen Agentien und Lösungsmitteln. Zahlreiche Tabellen und Diagramme ermöglichen einen guten Überblick. Eine kurze Charakterisierung der Gewinnung, des chemischen Baues und der Eigenschaften, ist jeweils gegeben. Die thermischen Beständigkeitsintervalle für den festen, weichen (kautschukelastischen) und Fließbereich sind ebenso wie andere technische Daten mitgeteilt. Wenn möglich, sind auch die Fabrikationsnamen zusammengestellt. Im 2. Kapitel von R. Ohazal findet man Angaben darüber, durch welche Veränderungen die Beständigkeit plastischer Massen gegen Korrosion variiert werden kann. Das 3. Kapitel, von M. Sans gibt Konstruktionseinzelheiten und technische Hinweise für die Anwendung; während das 4. speziell den hochpolymeren Ionenaustauschern und ihrer Verwendung zur Wasserreinigung gewidmet ist (A. Cabel). Im 5. Kapitel, G. Brunerie, sind Hinweise der Anwendung hochpolymerer Substanzen vornehmlich in kosmetischer und pharmazeutischer Hinsicht gebracht, während das letzte und 6. Kapitel Hinweise zur Anwendung in technischer Hinsicht für Lacke und Pigmente, Pulver und pyrotechnische Erzeugnisse usw. bringt (G. Desthieux). Ein 2. Teil enthält die Zusammenstellung der Patentliteratur zu jedem dieser vorgenannten Abschnitte.

Wenngleich dieses Buch besonders für den Industriefachmann, der die plastischen Massen im Betrieb anwenden will, geschrieben worden ist, so dürfte es doch auch für denjenigen, der auf diesem Gebiet Grundlagenforschung betreibt, Anregungen bieten.

F. H. Müller (Marburg)

Advances in protein chemistry. (Fortschritte in der Eiweiß-Chemie). Von M. L. Anson-Hoboken/New Jersey und J. T. Edsall-Boston/Massachusetts. Band 4, IX/575 Seiten mit mehreren Abbildungen. (New York 1948, Academic Press Inc. Publishers). Preis gebunden \$ 8.50

Die acht verschiedenen Berichte, die in diesem neuen Bande der rühmlichst bekannten Reihe vereinigt sind, geben wiederum einen fast erdrückenden Eindruck von der ungeheuren Aktivität, welche im Ausland auf allen Teilgebieten der Eiweißforschung herrscht. Rein äußerlich kennzeichnet sich die Fülle des verarbeiteten Stoffes durch die Anzahl von ungefähr 1700 Literaturzitaten und etwa 1800 erwähnten Verfassern. Überwiegend beziehen sich die Zitate auf Arbeiten aus der Kriegs- und Nachkriegszeit; doch ist bei denjenigen Themen, welche schon seit längerer Zeit bearbeitet werden konnten, auch die ältere Literatur umfassend mitberücksichtigt worden, so daß die Fruchtbarmachung ihrer Ergebnisse für die weitere Arbeit sehr gefördert und erleichtert wird. Die zitierten deutschen Abhandlungen sind fast ausschließlich älteren Datums: Ein sehr nachdenklich machendes Anzeichen dafür, wie sehr bei uns die wissenschaftliche Arbeit auf diesem international hochaktuellen Gebiete behindert worden ist durch die Ungunst der äußeren Verhältnisse; und wie dringlich eine neue Verstärkung unserer Aktivität auf diesen Gebieten ist.

Die einzelnen Berichte sind folgende:

1. J. D. Ferry, Protein Gels. Behandelt eingehend die vorhandenen experimentellen Tatsachen und theoretischen Gesichtspunkte betreffs der dreidimensionalen Netzbildung aus langen Fa-

denmolekülen. Vor allem Gelatine und Fibrin kommen als die am ausführlichsten untersuchten und wichtigsten Beispiele zur Sprache.

2. F. W. Putnam, The Interactions of Proteins and Synthetic Detergents. Die 152 Literaturzitate, die zu diesem ganz neuen Arbeitsgebiet bereits gegeben werden konnten, entstammen fast alle der Kriegs- und Nachkriegszeit; die erwähnte grundlegende Arbeit von Domagk 1935 gehört zu den ältesten der genannten. Bei der vielseitigen, wachsenden Bedeutung der Reaktionen zwischen Proteinen (und Zellen) und oberflächen-aktiven, zur Bildung von Kolloiden oder von monomolekularen Schichten geeigneten kurzen Kettenmolekülen (Paraffin-Derivate usw.) wird man diesen zusammenfassenden Bericht besonders dankbar begrüßen — obwohl der Gesamteindruck der ist, daß wir in den meisten Fällen noch recht weit entfernt vom genaueren Verständnis der Verhältnisse sind.

Zwei ebenfalls erst in den letzten 10 Jahren zu ihrer heutigen Entfaltung und Aktualität gekommenen Forschungsgebiete behandeln:

3. A. M. Pappenheimer jr., Proteins of Pathogenic Bacteria; und

4. A. B. Gutman, The Plasma Proteins in Disease (Hierzu allein 386 Literaturangaben). Die ungeheure Vielseitigkeit der Spezialprobleme, welche sich für die heutigen Methoden exakter Eiweißforschung innerhalb der Pathologie ergeben, wird durch Gutmans Bericht eindrucksvoll gezeigt. Diese Anwendungen moderner Molekularphysik, denen gegenüber der gewohnte Stil physiologisch-medizinischer Arbeit etwas altmodisch anzumuten beginnt, dürften das Gesicht der medizinischen Wissenschaft allmählich wesentlich verändern.

Die Mitaufnahme eines ausgezeichneten Berichtes

5. H. Svensson, Preparative Electrophoresis and Ionophoresis entspricht der wachsenden Bedeutung dieser Untersuchungsmethoden. —

6. A. Neuberger, Stereochemistry of Amino Acids. Dieses schon seit längerer Zeit vielfach bearbeitete Gebiet ist auch jetzt noch Gegenstand intensiver Bearbeitung, die in der Nachkriegszeit erfreuliche Fortschritte ergeben hat.

7. R. B. Corey, X-Ray Studies of Amino Acids and Peptides. Trotz geringem Umfang kann dieser Bericht besondere Aufmerksamkeit beanspruchen durch die Klarheit, Sauberkeit und Zuverlässigkeit der in diesem Arbeitsgebiet erzielten Ergebnisse; sie geben einen Maßstab dafür, was in den so viel schwierigeren Problemen der eigentlichen Proteinstruktur erstrebt und allmählich erreicht werden muß. Die instruktiven Zeichnungen bieten auch im ästhetischen Sinne einen Genuß.

8. J. Wyman jr., Heme Proteins. Diese fangreiche Monographie behandelt — unter gleichmäßiger Berücksichtigung ältester bis neuester Literatur — ein Spezialgebiet der Eiweißforschung, das schon in sich reichste Mannigfaltigkeit der sich bietenden Probleme enthält, und daher Gegenstand sehr vielseitiger Untersuchungen geworden ist. Die Inhaltsübersicht allein umfaßt vier Druckseiten. Für jede weitere Arbeit in diesem Gebiete wird der vorliegende Bericht ein nicht mehr zu entbehrendes Hilfsmittel werden.

P. Jordan (Hamburg)

Anleitung zur qualitativen Analyse. Von E. Schmidt und J. Gadamer, bearbeitet von F. von Bruchhausen-Braunschweig. 14. Aufl., VIII/109 Seiten mit 8 Tabellen. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1948, Springer Verlag). Preis brosch. DM 7.50.

Das vorliegende Buch ist seit Jahrzehnten im Anfängerunterricht der Pharmaziestudenten bewährt und seine Empfehlung erübrigt sich. In einer kurzen Einleitung werden theoretische Fragen behandelt, die für das Verhalten anorganischer Stoffe in Lösung wichtig sind (Ionenlehre, Massenwirkungsgesetz, kolloider Zustand). Im 1. Abschnitt wird sodann auf die Reaktionen der einzelnen Ionen ausführlich eingegangen, wobei die für die praktische Analyse jeweils wichtigsten Reaktionen hervorgehoben sind. In der zweiten Abteilung wird der Analysengang selbst abgehandelt, wobei die übersichtliche tabellarische Anordnung besonders hervorzuheben ist, sowie das häufige und ausführliche Eingehen auf Störungen. In einem Anhang werden schließlich Reaktionen seltener Elemente aufgeführt (V, Ti, Zr, Th, Cs, Rb, Tl, Be, Ce, Mo, W, U, Pd, Se, Te) sowie einiger organischer Säuren (Bernstein-, Milch-, Äpfel-, Zitronen-, Benzoe-, Salizylsäure). Neben den Vorzügen des Buches hinsichtlich Kürze und übersichtlicher Anordnung wird auch dieser Anhang Grund für den geübteren Analytiker sein, das Buch als Laboratoriumsanleitung mit Vorteil zu benutzen.

H. Böhme (Marburg)

Life and death at low temperatures. (Leben und Tod bei niedrigen Temperaturen). Von B. J. Luyet und P. M. Gehénio-St. Louis. 341 Seiten mit 33 Abbildungen. (Normandy/Missouri 1940, Verlag Biodynamica). Preis gebunden \$ 5.75.

Weniger mit dem ersten Teil des Buches, der sich mit der unteren Temperaturgrenze des Lebens befaßt, als mit dem andern über den physikalischen Zustand des Protoplasmas bei niedrigen Temperaturen wird sich der Kolloidchemiker beschäftigen und hier etwa in dem auf die Behandlung der Wärmeleitung fol-

genden Abschnitt über Gefrieren und Schmelzen Barnes Deutung gefrierenden Wassers als einer Lösung 3-molekularen Trihydrols in 2-molekularem Dihydrol gegen die andere Auffassung, nach welcher je 5 Moleküle in Form zentrierter Tetrahedrone, welche in einer Wassermasse zu einem bestimmten Muster aggregieren (Bernal und Fowler), gegeneinander abwägen. Auch bei der Sammlung der Erfahrungen über Fortschreiten und Vollenden des Kristallisierens ist hier auf das Verhalten von Gelatine und andern Kolloiden hinzuweisen. Der verbleibende Wassergehalt zunehmend gefrierender Kolloide folgt beispielsweise einer Exponentialkurve. Wesentlich auch in technischer Hinsicht ist ferner der in dem Buche herausgearbeitete Unterschied zwischen Vittrifikation und Schnellgefrieren. Zahlreich sind die bei Unterkühlung und in unterkühlten Lösungen die Kristallisation beeinflussenden Faktoren, und wichtig ist der eingehend behandelte glasige Zustand. Wie überall im Buche die starke Aufgliederung des Stoffes die Übersichtlichkeit sehr erhöht, so werden auch in diesen Fällen physikalische Systeme und die lebende Materie nacheinander besprochen. Daß auch sonst noch manches Kolloidchemische behandelt wird, ergibt sich aus Schlagwörtern wie Dehydration, Kapillarität, Koagulation, Kristallisation, Phasentrennung, Sol-Gelumbildung, Synärese u. a. Der abschließende Teil befaßt sich mit dem Mechanismus der Schädigung und des Absterbens durch Abkühlen und gliedert sich in Kältewirkungen in der Nähe des plasmatischen Gefrierpunktes und in die stärkeren, von Eisbildung begleiteten Abkühlungen. Neben der am Ende der Kapitel gesammelten Literatur mag auch manchmal die in chronologischer Ordnung angehängte allgemeine Bibliographie, die mit einer Arbeit Réaumur's aus 1736 beginnt und bis 1939 fortgeführt wird, von Nutzen sein. Je ein Register der Sachgegenstände und der Autorennamen beschließen die inhaltsreiche Monographie, deren hervorragende Ausstattung noch besondere Freude macht.

Pfeiffer (Bremen)

Referate

I. Grenzschichtforschung

Hutchinson, E., **Adsorptionsschichten an Öl-Wasser-Grenzflächen. I.** (J. Colloid Science 3, 219, 234, 1948).

Zur Messung der Grenzflächenspannung von Lösungen primärer aliphatischer Alkohole C_6 — C_{12} und von Fettsäuren C_4 — C_{12} in Benzol gegen Leitfähigkeitswasser bei 23° wird eine Anzahl von Methoden miteinander verglichen, von denen die der „sessile bubble“ als die günstigste erscheint. Die Grenzflächenspannungen sind dargestellt in Abhängigkeit von der Konzentration bzw. von der Gefrierpunktserniedrigung. Auf Grenzflächen Benzol-Wasser, bei denen die Molekeln nicht parallel der Grenzfläche orientiert sind, ist die Traubesche Regel nicht anwendbar. Die Resultate werden in F/A-Diagrammen wiedergegeben (F = Oberflächendruck in dyn/cm², A = pro Mol eingenommene Fläche in Å²). Die Kurven für Fettsäuren zeigen bei mittleren Oberflächendrücken eine Diskontinuität. Bei den höch-

sten Drucken beträgt der Flächenbedarf eines Mols etwa 40 Å². Die Alkohole scheinen stärker in der Grenzfläche „kondensiert“ zu sein als die entsprechenden Säuren. Ihr Flächenbedarf beträgt durchweg etwa 20 Å² pro Mol.

E. Gruner (Clausthal)

Hutchinson, E., **Adsorptionsschichten an Öl-Wasser-Grenzflächen. II.** (J. Colloid Science 3, 235, 250, 1948).

Die im vorangehenden Referat wiedergegebenen Versuche werden auf Stoffe mit verschiedenen Kettenlängen (n-Oktylalkohol, Cetylalkohol, Caprylsäure, Myristinsäure), auf verschiedene Lösungsmittel (Benzol, Cyclohexan, Nitrobenzol, Tetradecan) und auf verschiedene Temperaturen (10—40°) ausgedehnt. Die Versuche stützen die Annahme einer Grenzflächenschicht, in der die polare Gruppe des adsorbierten Molekels in der Grenzfläche, die Kohlenwasserstoffkette aber in der Öl-Phase (Lösungsmittel) gebunden ist. Es ergibt sich ein verschiedener Grad der Molekel-

„Verdichtung“ in den verschiedenen Grenzschichten, die im allgemeinen beim Nitrobenzol bei weitem am größten ist und in der Reihenfolge Benzol, Cyklohexan, Tetradecan abfällt. Es findet also, stärker als bei Luft-Wasser-Grenzflächen, bei Öl-Wasser-Grenzflächen eine verschieden starke seitliche kohäsive Beeinflussung der Kohlenwasserstoffkette statt. Je mehr diese Kräfte wirksam sind, desto „kondensierter“ bzw. desto „weniger gasförmig“ erweist sich die Konzentration des gelösten Molekels in der Grenzschicht. Der starke verdichtende Einfluß von Nitrobenzol wird auf die Orientierung der NO_2 -Gruppen nach der Wasseroberfläche hin zurückgeführt, so daß eine additive Wirkung zustande kommt.

E. Gruner (Clausthal)

Hutchinson, E., **Gemischte monomolekulare Schichten. I. Adsorptionsschichten an Luft-Wasser-Oberflächen.** (J. Colloid Science 3, 413, 424 1948).

Während eine größere Anzahl von Untersuchungen über gemischte monomolekulare Schichten unlöslicher Stoffe auf Wasseroberflächen vorliegt, sind nur wenig Arbeiten über entsprechende, von Lösungen adsorbierte Schichten bekannt. Die Arbeit enthält Messungen der Oberflächenspannung von wässrigen Oktylalkohol-Na-Dodecylsulfat-Lösungen mittels der Ring- und der Wilhelmshymischen Plattenmethode. Die Anwendung des Gibbs'schen Adsorptionstheorems für Dreistoffsysteme ergibt Werte für die Zusammensetzung der Oberfläche. Sogar in Lösungen mit relativ niedrigem Alkoholgehalt gegenüber dem an Na-Dodecylsulfat bleibt Alkohol der Hauptbestandteil der gemischten Oberflächenschicht. Die Eigenschaften solcher Schichten liegen zwischen denen der reinen Komponenten. Es besteht deshalb kein Grund zur Annahme gegenseitiger Beeinflussungen, sondern es liegt anscheinend nur ein Wettbewerb um den Eintritt in die Oberflächenschicht vor.

E. Gruner (Clausthal)

McBain, J. W. und R. C. Dunn, **Sorption aus Lösungen durch aktives Magnesiumoxyd.** (J. Colloid Science 3, 303, 311, 1948).

Es wird gezeigt, daß, wie meist vernachlässigt, das Lösungsmittel von erheblichem Einfluß auf die Geschwindigkeit der Sorption bzw. auf das Gleichgewicht zwischen Lösungsmittel, Sorbat und Sorbent ist. Als Beispiele dienen die Sorptionen von Jod, Cetylalkohol, Orange T und Naphthazinen in CCl_4 , Benzol, Cyklohexan, Chloroform und niederen Alkoholen an aktives Magnesiumoxyd. Die Bestimmung von Oberflächengrößen aktiver Stoffe durch Adsorptionsmessungen aus Lösungen gegenüber der aus der Gasphase kann zu erheblichen Irrtümern führen.

E. Gruner (Clausthal)

Fricke, R.-Stuttgart, **Untersuchung der chemischen Eigenschaften der Oberfläche schwerlöslicher Stoffe durch kombinierte physikalische und chemische Adsorption.** (Naturwiss. 35, 344, 1949).

An Trihydroxyden von La, Sm, Er und Y zeigt sich ein Absinken der basischen Eigenschaften mit steigender Ordnungszahl. Bei Berechnung der Adsorptionskonstanten b nach Langmuir für die physikalische und dann für die chemische Adsorption erhält man im ersten Falle von der Oberflächengröße, also der Aktivität, abhängige Werte, im andern teilweise in höherer Konzen-

tration des Adsorbendums höhere b -Werte, woraus geschlossen werden kann, daß die aktiven Stellen einen verschiedenen Aktivitätsgrad haben und die am meisten aktiven zuerst reagieren.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Imre, L.-Budapest, **New principles in heterogeneous kinetics.** (Acta Bolyaiana 2, 18, 1948).

Nach Ansicht des Verfassers leidet die klassische Theorie der heterogenen Kinetik von Nernst darunter, daß in ihr die Adsorption nicht explizit berücksichtigt wird. Darüber hinaus sind von Wichtigkeit die Austauschreaktionen zwischen den Ionen der flüssigen Phase und denen der festen Grenzfläche und die Anhäufung von Materie an den aktiven Stellen der festen Oberfläche. Unter Berücksichtigung dieser drei Parameter entwickelt der Verfasser auf früheren Arbeiten aufbauend eine thermodynamische Theorie der heterogenen Kinetik, ohne eine Hypothese über den Akkomodationskoeffizienten zu machen. Die dynamische Deutung der Adsorption führt in quantitativer Hinsicht zu einer Erklärung des Verhaltens von Elektroden zweiter Art, für deren Verhalten die Nernstsche Elektrodenformel Abweichungen zeigt. Aus einer Fortführung der Untersuchungen über den Ionenaustausch, der bereits eine einfache chemische Reaktion darstellt, kann man Aufklärung über wichtige Probleme der Reaktionskinetik erwarten. Es wird gezeigt, daß die Anhäufung von Materie an den Adsorptionszentren von bedeutsamem Einfluß auf die Verschiebung des Gleichgewichtes an der Oberfläche ist. Die entwickelte Theorie wird auf das Kristallwachstum und die Elektrolyse angewandt. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist gut. Man darf die Erwartung aussprechen, daß die Theorie sich auch bei der Behandlung von anderen Erscheinungen, bei der elektrischen Polarisation als leistungsfähig erweist.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Menzel, E., **Das gerichtete Aufwachsen von Kupfer(I)-oxyd auf Kupfer-Einkristallkugeln.** (Z. anorg. Chem. 256, 43, 1948).

Die Oxydschichten auf den Einkristallkugeln werden mit optischen und röntgenographischen Methoden untersucht: Cu_2O -Schicht auf mit Blankbeize geätzten Cu-Einkristallkugeln und Cu_2O -Schicht auf mit Ammoniumperoxydisulfat geätzten Cu-Einkristallkugeln. Auf den Einkristallkugeln ist die Flächenauswahl größer als bei den bisher vorwiegend benutzten Einkristallen mit angeschliffenen Flächen oder mit unregelmäßiger Gestalt. Gesetzmäßigkeiten der Orientierung werden mitgeteilt.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Huber, K., **Porenvolumen von elektrolytisch hergestellten Schutzschichten auf Aluminium.** (J. Colloid Science 3, 197, 206, 1948).

Elektrolytisch hergestellte Schutzschichten auf Aluminium werden elektronenmikroskopisch untersucht. Die Berechnung des Porenvolumens mit Hilfe der Wienschen Theorie [Abh. math.-physischen Kl. sächs. Akad. Wiss. 32, 507 1912] ergibt, daß das Porenvolumen von den inneren Schichten nach außen zu ansteigt. In einem Falle betrug es nahe am Metall 4% gegen 16% nahe der Oberfläche.

E. Gruner (Clausthal)

Riehl, N. und K. Waschiczek, **Über die Diffusion organischer Farbstoffe durch semipermeable Membranen.** (Z. anorg. Chem. 253, 45, 1945).

Die außergewöhnlich hohe Durchlässigkeit von semipermeablen Wänden (Niederschlagsmembran aus Ferrozyankupfer) für organische Farbstoffmoleküle wird durch das hohe Adsorptionsvermögen dieser Membranen für Teilchen aus hochverdünnten Lösungen erklärt. Farbstofflösungen sind gewöhnlich sehr verdünnt. Auf der einen Seite der Membran wird adsorbiert, auf der anderen desorbiert. Die Erklärung wird durch das Experiment gestützt. Untersucht werden als Farbstoffe: Kristallviolett, Fuchsin, Methylenblau B extra, Brillantgrün, Methylorange, Pikrinsäure (mit Ferrozyankupfer imprägnierte Zellophanfolie). Die Folie wird tief gefärbt, in der Stoffbilanz macht sich das Fehlen des Farbstoffes bemerkbar. Mit zunehmender Konzentration des Farbstoffes nimmt die Durchlässigkeit der Membran für diesen ab. Hinweise auf praktische Anwendungsmöglichkeiten werden gegeben: Einsatz der Farbstoffdiosmose für präparative Zwecke z. B. zur Entfärbung von Lösungen. Die diosmotische Entfärbung unterscheidet sich von der gewöhnlichen Entfärbung mittels der üblichen Adsorbentien wesentlich dadurch, daß bei der Diosmose keine größere Menge des Adsorbens gebraucht wird, weil die semipermeable Membran das aufgenommene Adsorbat immer wieder abgibt.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Stranski, I. N. und A. Wurster-Berlin-Dahlem, **Die relativen Bildungshäufigkeiten von Flächen-, Kanten- und Eckenkeimen am NaCl-Kristallwürfel.** (Z. anorg. Chem. 255, 269, 1948).

Ziel der Arbeit: Abschätzung der Keimbildungshäufigkeiten für einige einfache Modelle. Voraussetzung für die Rechnung: der NaCl-Kristall ist nur von seinem Dampf umgeben, allein berücksichtigt werden die Coulombschen und Bornschen Kräfte, vernachlässigt werden der Einfachheit halber die Londonschen Kräfte, die Ionen- und Gitterdeformationen, die Abhängigkeit der freien spezifischen Randenergien von der Temperatur und der Keimgröße. Bei der quantitativen Behandlung des Kristallwachstumsproblems muß man die Abweichungen des Realkristalls von dem Idealkristall berücksichtigen. Für die Flächenkeimbildung ist es gleichgültig, ob der Kristall real oder ideal ist. Die Mosaikstruktur macht sich beim Übergang zur Kantenkeimbildung und zur Eckenkeimbildung zunehmend in dieser Reihenfolge bemerkbar. Beim Idealkristall ist nur die Flächenkeimbildung von Bedeutung, beim Realkristall wird die Eckenkeimbildung bevorzugt. Bei groben Blöcken überwiegt der Einfluß der Flächen, bei kleineren Blöcken der der Ecken. Die Kanten treten an Bedeutung zurück. Die Überlegungen dürfen nicht auf das Problem des Wachstums eines idealen, in der Dampfphase aufgehängten Kriställchens übertragen werden. Die Näherungsgleichungen verlieren dort ihren Sinn.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Shreve, G. W., **Sorption von Cyklohexandampf durch Aluminium-Dilaurat.** (J. Colloid Science 3, 259, 261, 1948).

Verf. beschreibt die Sorption und Desorption von Cyklohexan-Dampf an $\text{Al}(\text{OH})\text{L}_2$ bei 50°. Das Aluminiumlaurat, das als weißes pulverförmiges

Gel vorliegt, macht bereits beim ersten Adsorptionsversuch eine Umwandlung durch, indem es klar und durchsichtig wird. Die von diesem umgewandelten Laurat aufgenommene Dampfmenge ist bei gleichem Druck größer als die vom ursprünglichen Gel aufgenommene. Die Desorption zeigt Hysterese.

E. Gruner (Clausthal)

IV. Methoden, Apparate, Analyse

Yamaguchi, S. und T. Katsurai, **Über die Temperaturabhängigkeit der Intensität der Elektronenstreuung von der Aggregation sehr kleiner Kristalle — Ein möglicher Weg zur Bestimmung der Spaltfläche sehr kleiner Kristalle.** (J. Colloid Science 3, 255—58, 1948).

Bei einer gegebenen Temperatur schwingen die Atome auf Spaltflächen stärker als die im Inneren des Kristalls, was sich auf die Elektronenstreuung auswirken muß. Hierzu wurden eine Spezialkamera für hohe Temperaturen entwickelt und Pulverkristalle von Fe_2O_3 , ThO_2 , Ni und MgO untersucht. Aus dem Wechsel der Streuungsintensitäten verschiedener Ebenen bei verschiedenen Temperaturen kann die Spaltfläche der Pulverpräparate bestimmt werden.

E. Gruner (Clausthal)

Imre, L. und F. Sarusi-Budapest, **On the asymmetry of electrodes of the second class.** (Acta Bolyaiana 1, 15, 1946).

Über frühere Untersuchungen hinaus konnte von den Verfassern der Zusammenhang zwischen der Adsorption und dem Elektrodenpotential experimentell weiter aufgeklärt werden, so daß es jetzt möglich erscheint, ausführlicher die Beschränkung der Gültigkeit der Nernstschen Formel für das Elektrodenpotential zu begründen. In mehreren Tabellen zusammengestellte Meßergebnisse lassen erkennen, daß sich bei verschiedenen Elektroden relativ zu den Lösungen der sie zusammensetzenden Ionen bei gleicher Ionenkonzentration oft erheblich voneinander abweichende absolute Potentialwerte ergeben. Bei den Silberhalogeniden nimmt die Asymmetrie vom Silberchlorid über das Silberbromid zum Silberjodid zu. Das ist eine notwendige Folgerung der Feststellung, daß das Adsorptionsvermögen der Silberhalogenide in der gleichen Reihenfolge zunimmt derart, daß das Adsorptionsmaß für das Halogenion relativ zu dem für das Silberion an der Silberjodidoberfläche am größten ist. Als weitere Beispiele werden die Bleichromat- und die Bariumsulfatelektrode angeführt. Auch der quantitative Zusammenhang zwischen der Adsorption und dem Elektrodenpotential wird untersucht. Nicht nur von theoretischem Interesse, sondern auch für praktische Belange von Bedeutung ist die Diskussion der Beziehung zwischen der Elektrodenasymmetrie und der Elektrolytkonzentration unter Hinweis auf die beschränkte Gültigkeit der Nernstschen Formel für das Elektrodenpotential.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Gordijenko, A. und H.-J. Schenck, **Der Nachweis komplizierter organischer Verbindungen auf Grund ihrer Fällbarkeit.** (Kunststoffe 39, 29, 1949).

Die bereits früher (Kunststoffe 37, 123) beschriebene Methode zum Nachweis komplizierter

organischer Verbindungen mit Hilfe ihrer differenzierten Fällbarkeit aus konzentrierten Lösungen wird vervollkommenet durch Ausarbeitung von Fällbarkeitskurven. Die Aneinanderreihung solcher mit Hilfe von Fällmittelsreihen bei Kunststoffen, Weichmachern usw. erhaltenen Kurvenbilder gibt Anhaltspunkte für Konstitution und Eigenschaften des untersuchten Produktes. Das Verfahren wird unter anderem empfohlen für die Überwachung der Eigenschaften technischer Produkte und für die Identifizierung von Stoffgemischen. Die Aufstellung eines Trennungsschemas für die Analyse solcher Gemische wird versucht, und zahlreiche Beispiele und Einzelmaßnahmen für die praktische Durchführung werden gebracht.
F. Bergmann (Frankfurt a. M.)

König, H. und A. Winkler, **Über Einschlüsse in Bakterien und ihre Veränderung im Elektronenmikroskop.** (Naturwiss. 35, 136, 1949).

In Diphtheriebakterien auftretende kugelige Gebilde werden als Calciumphosphat erkannt, das durch den Elektronenbeschuss aus nucleinsäurem Ca abgespalten wurde; daneben treten nadelige Te-Kristalle auf. Beide lassen nicht die zu erwartenden Reaktionen zu, weil die Permeabilität der Objekte schon bei geringen Elektronendichten nachgewiesenermaßen merklich vermindert wird (Abspaltung oberflächenaktiver Gruppen?). Durch höhere Stromdichten werden Kollodiumhäute gleich Bakterien formbeständig verkohlt; dabei beruht die Veränderung zunächst weniger auf Wärmeentwicklung als auf ionisierender Wirkung und dadurch ausgelösten photochemischen Prozessen, die hier im einzelnen vermutungsweise untersucht werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

König, H., **Die Rolle der Kohle bei elektronenmikroskopischen Abbildungen.** (Naturwiss. 35, 261, 1949).

Behandelt werden verschiedene Nachweise einer Kohlehülle (bes. lehrreich der Elektronenbeugungsversuch), deren Teilchengröße bei längerer Beobachtung zunimmt, ferner die unterschiedlichen Ansichten ihrer Entstehungsweise (wohl photochemische Prozesse, die durch ionisierende Wirkung der Elektronen an adsorbierten Kohlenwasserstoffen ausgelöst werden), eine Reihe Beispiele für das Auftreten von Kohlehüllen an mancherlei Kristallen und die Verwertung der Erscheinung zur Prüfung der Vakuumverhältnisse des Instruments.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kofler, L.-Innsbruck, **Zur Vereinfachung der thermischen Analyse organischer Substanzen.** (Z. analyt. Chem. 128, 533—543, 1948).

Die von A. Kofler geschaffene „Kontaktmethode“ gestattet die Durchführung einer qualitativen thermischen Analyse eines organischen Zweistoffsystems in wenigen Minuten. Sie beruht darauf, daß man die Grenzschicht unter dem Heizmikroskop untersucht, die sich bildet, wenn zwei unter einem Deckgläschen schmelzende Substanzen zusammentreffen. Eutektika und Verbindungsbildungen lassen sich so gut nachweisen. Durch Kombination mit der „Glaspulvermethode“ kann diese Mikro-Thermoanalyse noch weiter vereinfacht werden. Die Glaspulvermethode diente ursprünglich dazu, die Lichtbrechung geschmolzener

organischer Substanzen zu bestimmen, indem man ein paar Körnchen eines Glaspulvers mit bekannter Lichtbrechung in das Präparat einstreut und in dem schmelzenden Präparat die Lichtbrechung vergleicht. Bei einer genügenden Auswahl an Glaspulvern ist die Lichtbrechung dann leicht zu ermitteln. Für die Anwendung dieser kombinierten Methode auf die thermische Analyse werden Arbeitsweise und Beispiele beschrieben.

E. Gruner (Clausthal)

Kofler, A.-Innsbruck, **Schmelzkurven mit Inflexionspunkten und Mischungslücken der flüssigen Phasen in organischen Zweistoffsystemen.** (Z. analyt. Chem. 128, 543—549, 1948).

Inflexionspunkte, d. h. Umkehrstellen in den Schmelzkurven werden häufig dann beobachtet, wenn die Kurve in die Nähe einer Mischungslücke der flüssigen Phasen gelangt. Die Untersuchungen lassen sich mit Hilfe der „Kontaktmethode“ und der „Glaspulvermethode“ oder deren Kombination durchführen (vgl. das voranstehende Referat). Die Arbeitsmethoden werden an Beispielen von Stoffpaaren mit Inflexionskurven und unterhalb der Schmelzkurve liegenden Mischungslücken (I) und solchen oberhalb derselben (II) erläutert. Beispiele für I sind: Naphthalin-Resorcin, Acetamid — α -Trinitrotoluol. Beispiele für II, bei denen der Kurvenast der einen Komponente durch die Mischungslücke unterbrochen wird, sind: Acetamid-Benzil, Acetamid- β -Naphtholmethyläther (Nerolin), Acetamid-Acenaphthen. Das System Acetamid-p-Nitrophenetol nimmt eine Übergangsstellung zwischen beiden ein.

E. Gruner (Clausthal)

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie

Weitbrecht, G. und R. Fricke-Stuttgart, **Über Teilchengröße, Störstruktur und Sekundärstruktur des γ - Al_2O_3 und seiner Ausgangsstoffe.** (Z. anorg. Chem. 253, 9, 1945).

Vergleichende röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchungen an γ - Al_2O_3 und dem Ausgangspräparat Böhmit. Der durch Fällung in der Hitze gewonnene Böhmit besaß gegenüber dem im Autoklaven unter überspanntem Wasserdampf hergestellten eine sehr geringe Teilchengröße. Auch die Teilchengröße des γ - Al_2O_3 selbst aus dem Autoklavenböhmit ist deutlich höher als die des entsprechend vorerhitzten γ - Al_2O_3 von gefällttem Böhmit. Die zwei Stunden auf 500° C erhitzten Präparate zeigen relativ starke Gitterstörungen, bei den sechs Stunden auf 900° C erhitzten Präparaten sind nur sehr schwache Gitterstörungen zu finden. Vor der elektronenoptischen Abbildung Vorbehandlung der Präparate: Aufschwämmung in Xylol und Behandlung mit Ultraschall. Der Autoklavenböhmit setzt sich aus gut ausgebildeten Kriställchen zusammen, die auch nach der Entwässerung erhalten bleiben. Beim gefällten Böhmit findet man eine schwammartige Anhäufung von kleinsten Teilchen, auch das aus ihm durch Entwässerung gewonnene γ - Al_2O_3 ist deutlich schwammartig aufgebaut: feine Fäden von einer Dicke von 50 Å mit dicken Knoten. Beim Erhitzen bis auf 900° C wird kein Wachstum der Strukturelemente des γ - Al_2O_3 und auch keine Veränderung der Porengröße bemerkt.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Fricke, R. und G. Weitbrecht-Stuttgart, Über den Einfluß kleiner Mengen Kieselsäure auf die Primärteilchengröße und Störstruktur von Al_2O_3 . (Z. anorg. Chem. 253, 30, 1945).

Verschiedene Untersuchungen über die Teilchengröße und Störstruktur des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hatten bei gleichen Herstellungstemperaturen und Zeiten verschiedene Teilchengrößen ergeben. Es soll der Einfluß von SiO_2 als Verunreinigung im Ausgangshydroxyd für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ untersucht werden. Größere Beimengungen von Kieselsäure stören die Sammelkristallisation. Nicht erklärt werden kann die Erscheinung, daß in einigen Versuchsreihen, vor allem bei geringem SiO_2 -Gehalt, die Sammelkristallisation gefördert wird. Als Gründe werden vermutet: Umwandlung (Quarz-Cristobalit) der kristallisierten Kieselsäure bei etwa 900°C fördert Diffusion und damit Sammelkristallisation. Reaktion zwischen SiO_2 und Al_2O_3 an den Korngrenzen.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

VI. Biochemie und Medizin

Jirgensons, B., Denaturierung von Pflanzenproteinen. (J. Polymer Sci. 3, 635, 1948).

Die Denaturierung von Sphäroproteinen führt vermutlich zu Teilchen länglicher Gestalt, was mit Hilfe viskosimetrischer Methoden nachgeprüft werden kann. Ferner wächst mit dem Grad der Denaturierung die Zahl der freiwerdenden, beispielsweise durch Jodtitration nachweisbaren, SH-Gruppen. Die Anwendung dieser beiden Methoden auf die Denaturierung von Kartoffelalbumin, Legumin und Legumin durch Erwärmen der wässrigen Lösungen oder durch Zusatz von Säuren, Pyridin oder Harnstoff zeigt, daß im allgemeinen (ausgenommen Legumin) die Viskositäts-erhöhung einem erhöhten Reduktionsvermögen für Jod parallel läuft. Dies wird erklärt durch eine Auflockerung der festen Sphäroprotein-Knäule, die meist, also nicht unbedingt, mit einer Aufspaltung in kleinere Einheiten verbunden ist. Haben die kleineren Einheiten längliche Gestalt, so steigt die Viskosität; sie bleibt unverändert, wenn die Gestalt der kleineren Teilchen derjenigen des ursprünglichen Moleküls ähnelt. Die erhöhte Zahl reaktiver Gruppen (SH-Gruppen) ist stets zu erwarten, daher ist die chemische Methode bei der Ermittlung des Denaturierungsgrades die zuverlässigere.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.)

Wingler, A., Malaria und synthetische Malaria-mittel. (Angew. Chemie 61, 49, 1949).

Einleitend wird die geschichtliche Entwicklung der Kenntnis von den verschiedenen Formen der Malaria, an der etwa ein Drittel der gesamten Menschheit leidet, und der Mittel zu ihrer Bekämpfung besprochen. Die bekanntesten Malaria-mittel sind Chinin, Plasmochin und Atebrin. Von ihnen besitzen Chinin und Atebrin nur Schizontenwirkung, und Plasmochin ausgesprochene Gametenwirkung bei nur schwacher Beeinflussung der Schizonten. Keines der drei Mittel besitzt Wirkung auf die Sporozoiten. Von gewissen Sporozoiten tierischer Malariaerreger ist bekannt geworden, daß sie nach Eintritt in den Tierorganismus erst eine ungeschlechtliche Entwicklung in den endothelialen Zellen der inneren Organe durchmachen (exo-erythrocytäre Formen). Aus

diesen entwickeln sich dann die Blutformen. Für die Erreger der menschlichen Malaria ist jener Zyklus noch nicht voll bestätigt, wenn auch 1948 solche exo-erythrocytären Formen der Sporozoiten in der Leber eines Menschen gefunden wurden. Die letztgenannten E-Formen verbleiben auch nach Heilung der akuten Erkrankung noch im Körper, bei Tertiane 1–3 Jahre, bei Quartana bis zu 20 Jahren, nur bei der Tropica sterben sie bald ab. Rezidive können also immer wieder auftreten, und auf diese scheint von allen bekannten Malaria-mitteln das Plasmochin die beste Wirkung zu haben. — Anschließend werden die verschiedenen Malaria-mittel Plasmochin, Atebrin, 8-Amino-chinolin-Derivate, 5,6-Dimethoxychinolin-Derivate, 4-Amino-chinolin-Derivate als Schizontenmittel, Paludrine, Endochin Sulfonamide und schließlich Chinin besprochen. Die Wirkung jener Mittel scheint zumindest in den ersten Stadien eine direkte auf die Parasiten zu sein, wenn dem befallenen Körper auch eigene Abwehrmaßnahmen zugesprochen werden muß. Neuerdings wurde auch bekannt, daß der Mensch bei dauerndem Wiederinfizieren mit demselben Parasitenstamm eine gewisse Immunität erreichen kann. Zum Schluß dieser sehr lesenswerten Arbeit wird darauf hingewiesen, daß die chemische Seite des Problems der Malaria-bekämpfung wenn noch nicht völlig abgeschlossen, doch weitgehend gelöst betrachtet werden darf. Auch in Zukunft kann nicht erwartet werden, daß sich ein synthetisches Malaria-mittel wird finden lassen, welches auf alle Stadien und Arten der Malariaerreger einwirkt. Mindestens zwei Arten von Mitteln werden zu unterscheiden sein, solche die rein prophylaktisch solche, die kurativ wirken.

Rauen (Frankfurt a. M.)

Dannenberg, H., G. Schramm und H. Flammersfeld-Hechingen, Die Ultraviolett-absorption verschiedener Stämme des Tabakmosaik-Virus. (Z. Naturforschung 3a, 241, 1948).

Neben dem gewöhnlichen Tabakmosaikvirus (Marmor tabaci var. vulgare) wurde die sich von ihm ableitende Mutante flavum sowie ein mit ihm verwandter Stamm dahlemense und seine Mutante luridum auf UV-Adsorption untersucht, um festzustellen, ob sich eine Mutation in der Veränderung der Eiweißzusammensetzung äußert und auch eine solche des Nucleinsäuregehaltes erfolgt (vgl. auch frühere Arbeit von G. Schramm u. H. Dannenberg, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 53, 1944). Werden nach Messung der UV-Adsorption im Bereich von 230 bis $310\text{m}\mu$ die Viren in Eiweiß- und Nucleinsäurenkomponente gespalten und jede für sich wieder vermessen, so stimmt die Gesamtadsorption mit derjenigen der beiden Komponenten innerhalb 4% überein. Nur bei luridum liegen die Werte ein wenig höher. Daraus ergibt sich, daß bei der Mutation der Nucleinsäuregehalt nicht vermindert und der für die UV-Adsorption des Proteinanteils im wesentlichen verantwortliche Gehalt an aromatischen Aminosäuren bei vulgare, flavum und dahlemense nicht merklich verschieden ist.

Rauen (Frankfurt a. M.)

de Buigne, J., Caseinderivate; Azetylcasein, Palmitincasein. (Rev. Produits chim. 51, 21, 22, 1948).

Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse von 4 Arbeiten Gordons und Mitarbeiter aus

den Jahren 1944–46 über die Herstellung von Azetylcasin und Palmitylcasin, und deren chemischen und kolloidchemischen Eigenschaften. Azetylcasin: kommerzielles Casein mit etwa 7% Feuchtigkeit (lufttrocken) wird durch ein 70-Maschensieb gesiebt und mit Essigsäureanhydrid versetzt (ca. 210 ccm je 50 g Casein). Die Mischung wird im Ölbad bei verschiedenen Temperaturen und während verschiedener langer Zeiten unter gelegentlichem Umrühren gehalten. Am Ende wird noch heiß abgesaugt, und der Rückstand mit Azeton ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Das Casein reagiert leicht und sein Azetylgruppengehalt steigt mit der Reaktionstemperatur. Beim Erhitzen auf 110° während 4 Stunden oder auf 120° während 2 Stunden erhält man ein Produkt mit 10% Azetyl. Azetylcasin wird dann mit Formol behandelt und die Produkte auf ihre Wasseraufnahmefähigkeit untersucht. Formolbehandeltes Azetylcasin nimmt 4–5%, formolbehandeltes Ausgangsmaterial 13,6% Wasser auf. Die Herstellung von Scheiben mit hydraulischen Pressen bei höherer Temperatur wird beschrieben. Azetyliertes Casein ist weniger plastisch als unbehandeltes und plastischer als formolgehärtetes Casein. Mit Propionsäureanhydrid und Buttersäureanhydrid entstehen noch weniger hydrophile Derivate. Formolhärtung ist hierbei ohne Einfluß. Die Abnahme der Hydrophilie geht der Abnahme der Bruchfestigkeit parallel. — Werden Caseinfasern mit Essigsäureanhydrid (10 g Fasern + 175 ccm) im Reaktionskolben mit Rückflußkühler bei verschiedenen Temperaturen und verschieden langen Zeiten gehalten, so ergeben sich Reaktionsprodukte mit unterschiedlichem Azetylgehalt. Die bei 100° erhaltenen Fasern besaßen die größte Zugfestigkeit. Hier lagen die Ergebnisse also günstiger als bei der Herstellung plastischer Massen — Palmitylcasin: Casein wird mit den Säurechloriden der höheren Fettsäuren (Capron- bis Stearinsäure) in Gegenwart von Alkali reagieren lassen. Nur das Palmitylcasin wird näher untersucht. 20 g Casein werden mit 180 ccm Wasser 15 Min. geschüttelt, 20 ccm n NaOH zugesetzt, worauf innerhalb 30 Min. Lösung eintritt. Währenddessen löst man 23 ccm Palmitylchlorid in 50 ccm abs. Äther. Das p_H der Caseinlösung wird mit Hilfe einer Glaselektrode durch Zufügen von 2 n NaOH auf p_H 12 eingestellt, worauf die Lösung von Palmitylchlorid innerhalb von 7–10 Min. zugefügt wird. Das p_H wird durch Zugabe von 2 n NaOH auf p_H 12 gehalten. 5 Min. nach vollständiger Zugabe des Palmitylchlorids wird die Masse dick, und 15 Min. später läßt der Verbrauch an Alkali nach. Man schüttelt kräftig weiter und gibt Wasser zu. Nach 1 Std. gießt man die visköse Masse in 11 Wasser ein. Unter starkem Umschütteln fällt man das Palmitylcasin mit 6 n HCl, bis das p_H auf 4 gesunken ist. Der Äther wird dann auf dem Wasserbad bei 70° entfernt. Nach Abkühlen wird abgesaugt und das Produkt chlorfrei gewaschen. Die zerkleinerte Masse wird im Soxhlet 24 Stdn. mit Äther extrahiert. — Palmitylcasin ist in Wasser und den gebräuchlichsten Lösungsmitteln unlöslich, aber löslich in Äthylenchlorhydrin. — Palmitylcasin nimmt weniger Wasser auf, besitzt erhöhte plastische Eigenschaften. Nachbehandlung mit Formol ergibt ein Produkt mit hervorragenden technischen Eigenschaften. — Die Acylierung wurde auch mit Zein, Gluten und Sojaproteinen durchgeführt.

Rauen (Frankfurt a. M.)

Perry, S. V.-Cambridge, Eine elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchung der Synaerese des Actomyosins. (Biochem. Biophys. Acta 2, 674, 1948).

In einer 0,05 molaren KCl Lösung wird Actomyosin in Form eines Fadens als Eiweißgel gefällt. In Gegenwart von 0,0005 molarem $MgCl_2$ mit 0,1% Adenosintriphosphorsäure erfolgt eine Schrumpfung dieser Fäden, die wohl dem physiologischen Prozeß der Muskelkontraktion entspricht. Die Kontraktion erfolgt unter Wasserverlust und seitlicher Zusammenlagerung der Fäden. Es handelt sich um eine Synaerese. Diese kann entweder durch Zusammenlagerung und Lösung der polaren Gruppen im selben Molekül oder in benachbarten Molekülen zustande kommen.

Bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigt sich, daß bei der Synaerese des Actomyosins (Kontraktion) das für diesen Körper charakteristische Netzwerk verschwindet, es löst sich auf und bildet kleinere lineare Fibrillen, die sich durch seitliche Anlagerung verstärken.

Röntgenstrahlendiffraktionsaufnahmen des Actomyosins vor und nach der Synaerese zeigen keinen grundsätzlichen Unterschied. Auf eine Veränderung secundärer Art deutet jedoch die Verstärkung der α -Reflexion.

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse wird der Schluß gezogen, daß die Muskelkontraktion in einer intermolekularen Synaerese bestehen kann, nicht in einer intramolekularen Faltung der Ketten, da keine Tendenz zur Verklumpung und zur Bildung von Ketten in β -Konfiguration besteht.

Göbwald (Marburg)

Erdős, Th. und O. Snellman-Upsala, Elektrophoretische Untersuchungen an kristallisierten Myosin. (Biochim. Biophys. Acta 2, 642, 1948).

Der Einfluß verschiedener Ionenkonzentrationen und der Änderung des p_H auf nach Szent Györgyi kristallisiertes Myosin wird elektrophoretisch untersucht.

Myosin verhält sich in KCl Lösung im wesentlichen wie andere Eiweißkörper. Der isoelektrische Punkt liegt dabei bei einem p_H Wert von etwa 5,4. Auf der sauren Seite des isoelektrischen Punktes wandert das Myosin zur Kathode, auf der basischen Seite zur Anode. Die Wanderungsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Salzkonzentration.

In Mg- und Ca-Lösungen sinkt die Wanderungsgeschwindigkeit mit steigendem p_H . Noch bei p_H 8 wandert das Myosin in diesen Lösungen zweiwertiger Elemente zur negativen Elektrode. Ein isoelektrischer Punkt wurde im Bereich eines p_H von 2–9 nicht aufgefunden. Gegenüber anderen Eiweißkörpern werden die Untersuchungen durch die Löslichkeit des Myosins in bivalenten Salzlösungen erleichtert.

Die elektrophoretische Beweglichkeit in Lösungen, die KCl und $CaCl_2$ enthalten, hängt von dem Verhältnis K/Ca ab. Bei steigender $CaCl_2$ -Konzentration und konstantem KCl nimmt die Beweglichkeit ab. Sie kommt bei einem bestimmten K/Ca-Verhältnis zum Stillstand und wechselt dann das Vorzeichen. Möglicherweise kommt diesem Ergebnis eine physiologische Bedeutung zu.

Göbwald (Marburg)

Petermann, M. L. und C. M. Lamb, **Das Nukleohiston der Rindermilz.** (J. biol. Chemistry 176, 685, 1948).

Durch Extraktion mit m NaCl-Lösung, die zur Unterbindung einer zerstörenden Wirkung durch Nuklease 0,01 m Natriumzitatrat zugefügt wird, erhält man ein Nukleohiston von hoher Viskosität und Strömungsdoppelbrechung. Es ist beim Zentrifugieren im Schwerefeld von 180 000 xg nicht ganz stabil, sondern dissoziiert in Histon und Nukleinsäure, während es in 0,001 m Zitatrat stabil ist. Bei der Dialyse gegen 0,001 m Zitatrat fällt es in Fadenform aus, geht aber anschließend wieder in Lösung ohne seine Viskosität und Strömungsdoppelbrechung einzubüßen. Somit weist das Nukleohiston auch dann die Merkmale eines Linear-kolloids auf, wenn Nukleinsäure und Histon fest miteinander verbunden sind. Das isolierte Natriumnukleat des Milzhistons unterscheidet sich nicht vom Thymusnukleat in Hinsicht auf die U. V.-Absorption, den N-, P- und Desoxy-pentosegehalt. Das gleiche gilt auch für den etwa 2% betragenden Gehalt an Pentose.

Schulze (Marburg)

Wilhelmi, A. E., I. B. Fishman und I. A. Russell, **Neuartige Herstellung des Hypophysenvorderlappen-Wachstumshormons.** (J. biol. Chemistry 176, 735, 1948).

Die neue Methode der Isolierung eines reinen kristallinen Wachstumshormons aus den Vorderlappen der Rinderhypophyse beruht auf der Alkoholfractionierung von CaOH-Drüsenextrakten bei niedriger Temperatur, der Abscheidung vom Eiweißverunreinigungen durch Fällung im isoelektrischen Punkt und der Kristallisation des aktiven Proteins aus Alkohol. Dieses ist einheitlich bei der Elektrophorese und in der Ultrazentrifuge (M etwa 49 000) und zeigt die erwarteten Wirkungen auf das Wachstum hypophysektomierter Ratten. Da das reine Hormon eine starke Steigerung des Muskelglykogens der Versuchstiere bewirkt, darf angenommen werden, daß die wachstumsfördernde Wirkung des Hormons auf seiner glykostatischen Aktivität beruht.

Schulze (Marburg)

Polson, A.-Bethesda, **Quantitative Chromatographie und Zusammensetzung von E. coli.** (Biochim. Biophys. Acta 2, 575, 1948).

Zur quantitativen Bestimmung von Aminosäuren in kleinsten Mengen biologischen Materials eignet sich die chromatographische Methode auf Filterpapier. Unter Einwirkung von verschiedenen Lösungsmitteln und Nynhydrin bilden sich auf Filterpapier gefärbte Flecke, die durch Vergleich mit den Färbungen durch eine Standardlösung eine quantitative Analyse ermöglichen (eindimensionale Chromatographie). Vergleich man verschiedene Verdünnungen der unbekannten und der Standardlösung miteinander, so werden die Ergebnisse genauer (zweidimensionale Chromatographie).

Glutamin- und Asparaginsäure, Serin, Glykoll, Threonin und Alanin werden mit m- oder p-Kresol und NH_3 bestimmt. Für Tyrosin, Prolin, Methionin, Valin, Tryptophan, Leucin, Isoleucin und Phenylalanin kann Benzylalkohol benutzt werden. Arginin, Lysin und Histidin werden mit Phenol oder Kresol ermittelt. Zur Entfernung anderer Aminosäuren, die stets mit ihnen zusammen vorkommen, eignen sich verschiedene Alkohole.

Zur zweidimensionalen Chromatographie werden p-Kresol oder Phenol + NH_3 und Collidin als Lösungsmittel benutzt.

Nach dieser Methode wurden die Aminosäuren der Verdauungsprodukte von E. coli untersucht. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den mikrobiologischen Methoden von Stobes und Gunness.

Gößwald (Marburg)

Winstein, W. A. und E. Eigen, **Untersuchung des Streptomycinkomplexes durch Papierchromatographie.** (Studies on the Streptomycin Complex Using Paper Partition Chromatography). (J. Amer. chem. Soc. 70, 3333, 1948).

Die Konzentration der untersuchten Antibiotica betrug 300–12000 int. Einh. je ccm und als Testpapier wurde Whatmans Papier No. 4 verwandt. Als Entwickler wurde n-Butanol, 2, 4, 6 Collidin 2, 4 Lutidin und Piperidin benutzt und als Waschmittel Äther. Nach dem Trocknen wurden die Streifen für 5 Minuten auf eine Agar Kultur von Staphylokokkus aureus gelegt. Nach 5 bis 24 Stunden in einem Brutschrank von 37° läßt sich an dem verminderten Wachstum an den Papierauflagestellen die baktericide Wirkung des entwickelten Chromatogramms erkennen.

Auf diese Weise war es möglich zwei neue Antibiotica zusätzlich zu den bereits bekannten im Streptomycinkomplex festzustellen.

Orthmann (Berlin-Dahlem)

Smith, F., **Die Konstitution von Carob Gummi.** (J. Amer. chem. Soc. 70, 3249, 1948).

Das Polysaccharid aus der Carob Bohne (Ceratonia Siliqua L.) besteht zu 20% aus d-Galaktose und zu 80% aus d-Mannose. Der direkt oder über das Azetat mit Natronlauge und Methylsulfat erhaltene methylierte Gummi gibt bei Methanolyse je 1 Teil des Glukosids der 2, 3, 4, 6 Tetramethyl-d-Galaktose, 2–3 Teile 2, 3, 5 Trimethyl-d-Mannose und 1 Teil 2, 3 Dimethyl-d-Mannose, die durch Bildung kristalliner Derivate und deren Elementaranalyse identifiziert wurden. Auf Grund dieser Ergebnisse wird für den Gummi folgende Struktur vorgeschlagen: eine Hauptkette von D-Mannopyranosen mit 1,4- β -glukosidischer Bindung mit Seitenketten von d-Galaktopyranose, die im Abstand von 2–3 Mannosemolekeln an der Hauptkette sitzen.

Orthmann (Berlin-Dahlem)

Ullrich, H., **Die Protoplasma-Permeabilität.** (Naturwiss. 35, 111, 1948).

Morphologisch wird das Protoplasma als mizellares Maschengerüst aus fibrillären Eiweißen mit Haftbereichen angesehen, dessen Lücken mit wäßrigen und lipiden Molekelaggregationen angefüllt sind, während die elastischen Begrenzungs-schichten gegen die Vakuole und nach außen in der Fläche verlaufende Makromolekeln enthalten dürften. Direkte analytische Nachweise von Stoffdurchtritten oder die häufiger anwendbaren osmotischen und plasmolytischen Methoden, die Leitfähigkeits- und Potentialmessungen haben zu gewissen Vorstellungen über den Permeationsvorgang, die -geschwindigkeit und -mechanik geführt, die als Löslichkeits-, Ultrafilter-, Adsorptions-, Mosaik-, Haftdruck-, Kapillaraktivitäts- und Lipoidfilterprinzip bekannt geworden sind. Für künftige Untersuchungen von Bedeutung werden dürften auch bei statischen Be-

trachtungen die Spezifität der Protoplasten hinsichtlich der chemischen Natur der Gerüstsubstanzen, ihres strukturellen Aufbaues, der in ihren Lücken vorhandenen unterschiedlichen Lösungen und der Ladungen gegen die Umgebung.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

VII. Technische Kolloidforschung

a) Aerosole, Staub, Entstaubung

Weber, R., **Bau- und Wirkungsweise von Schwebstoff-Filtern.** (Angew. Chem. B 20, 335—336, 1948).

Der Wirkungsgrad von Schwebstoff-Filtern auf der Grundlage von Baumwoll-Linters bzw. Zellstoff-Fasern ist nur sehr begrenzt. Die Prüfung mit Diphenylcyanarsin-Nebel als Test-Aerosol zeigt sofortigen Durchschlag, obwohl die Prüfung gegen feinteilige Öl-Nebel (4 gr Öl/m^3) einen 93proz. Wirkungsgrad ergaben. Durch Zumischung von Asbestfäserchen von $0,1\text{—}1\mu$ Dicke wird der Wirkungsgrad sehr stark verbessert. Es hat sich gezeigt, daß Schwebstoff-Filter aus mit Polystyrol-Dispersion imprägnierten Baumwoll-Linters bzw. Zellstoff-Fasern die Prüfnebel so weit abfangen, daß die Massenkonzentration der die Filter durchschlagenden Teilchen noch unterhalb $0,2\text{ mg Öl/m}^3 = 0,005\%$ der Massenkonzentration des Ölnebels liegt, und daß diese Filter gegen Feuchtigkeitseinflüsse unempfindlich sind. Ihre Wirkung ist darauf zurückzuführen, daß die strömende Luft eine Aufladung der kunststoff-imprägnierten Filterfasern verursacht, wodurch sich in ihrer Umgebung inhomogene elektrische Felder bilden, deren Kraftwirkung die Aerosolteilchen ausgesetzt sind, und die dadurch die Festhaltung bewirken.

E. Gruner (Clausthal)

b) Metallurgie

Timmerbeil, H. und O. H. Hummel, **Der Stand der Fertigungstechnik in der Pulvermetallurgie des Eisens.** (Arch. Metallkunde 2, 30, 1948).

Die Verfasser geben einen Überblick über Herstellungsverfahren technischer Metallpulver, Herstellung und Verarbeitung von Metallpulverkörpern, Eigenschaften der Sintermetalle und deren Anwendungsbereiche. Während man zur Herstellung von Reinstmetalllegierungen das sehr feinkörnige, aus Eisenpentacarbonyl hergestellte Eisenpulver der I.G. verwendet, sind für die Herstellung billigerer technischer Eisenpulver für metallkeramische Zwecke in jüngster Zeit eine Reihe neuer Verfahren entwickelt worden. Nach dem Reduktionsverfahren hergestellte Präparate (Schwedisches Schwammpulver, Hoeganaes-Eisenschwamm, Vogt-Pulver, Linzer Pulver) haben meist schwammartige Struktur und hohes Füllvolumen. Die Reduktion geschieht aus hochwertigem Eisenerzen mit aschereicher Kohle im Gemisch mit Kalkstein bei $1000\text{—}1100^\circ$. Die mechanischen Verfahren (Hametag-Verfahren) verwenden zu kleinen Schnitzeln zerhackten Eisendraht oder Blechabfälle, die in einer Mühle in reduzierender Atmosphäre durch Schläger zu Pulver zerkleinert werden. Die Zerstäubungsverfahren erzeugen ein aus flüssigem Eisen gewonnenes Granulat und zerhacken es zu Pulver (Verfahren der Deutschen Pulvermetallurgischen Gesellschaft) oder zerstäuben flüssiges Eisen unter angepaßter Reduktion (Mannesmann-Roheisen-Zun-

derpulver). Diese Verfahren haben den Vorteil, daß Eisenpulver mit bekannten Gehalten an gebundenem Kohlenstoff gewonnen werden können. Die Formgebung der Eisenpulver geschieht durch mechanische Drucke von einigen Hundert bis zu 5000 Atmosphären. Die nachfolgende Sinterung oder Frittung, bei der der Schmelzpunkt nicht erreicht wird, geht in reduzierender oder wenigstens neutraler Atmosphäre vor sich. Während bei der Sinterung die Temperatur so gewählt wird, daß nur geringe Teile der Preßlinge in die flüssige Phase übergehen, tritt diese bei der Frittung überhaupt nicht auf. Es sind hier außer Kohäsionskräften, deren Größe von der Höhe der Temperatur und der Zeit abhängig ist, auch Kristallisationsvorgänge wirksam, die über die Grenzen des ehemaligen Pulverteilhens hinausgehen und zu homogenen Kornaggregaten führen. Dichte, Härte, Dehnung, Schweißbarkeit und Bearbeitungsmöglichkeiten werden zahlenmäßig angegeben. Der Verwendungsvorteil von Metallpulverkörpern liegt in der Möglichkeit poröser Werkstoffe. Die Porosität, die im allgemeinen 3—6% beträgt, bedeutet nicht etwa Durchlässigkeit für Gase oder Flüssigkeiten, sondern ist bedingt durch die Art der Aneinanderlagerung der Pulverpartikel beim Preßvorgang. Die Poren dienen zur Aufnahme von Schmiermittel bei der (hauptsächlich) Verwendung als Lagermaterial. Möglichkeiten der Beimengung von verschleißhemmenden Stoffen metallischer oder nichtmetallischer Art erweitern den Anwendungsbereich. Für die Verwendung als Lagermetall in den verschiedenen Zweigen des Maschinenbaues werden Beispiele gegeben.

E. Gruner (Clausthal)

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe

Mukherjee, J. N., B. Chatterjee und A. Ray-Kalkutta, **Abtrennung von H^+ , Al^{+++} und Fe^{+++} -Ionen von reinen Tonmineralien durch wiederholte Behandlung mit Salzen.** (J. Colloid. Science 3, 437—445, 1948).

In früheren Arbeiten eines der Verff. (M.) wurde das Austauschverhalten von Tonproben heterogener mineralogischer Zusammensetzung aus indischen Böden behandelt. In der vorliegenden Arbeit werden die reinen Tonmineralien Kaolinit, Montmorillonit und Pyrophyllit verwendet, in die H^+ -Tone übergeführt und der Basenaustausch mit BaCl_2 -Lösung vollzogen. Die Ergebnisse werden mit den früheren Arbeiten in Übereinstimmung befunden. Es zeigt sich, daß bei H^+ -Montmorillonit das H^+ -Ion den Hauptanteil der austauschfähigen Ionen stellt. Beim H^+ -Kaolinit ist es zunächst Al^{+++} -Ion, von der dritten Behandlung an aber ebenfalls das H^+ -Ion. Beim Pyrophyllit sind bei der ersten Behandlung H^+ - und Al^{+++} -Ion gleichmäßig am Austausch beteiligt, dann überwiegt das H^+ -Ion. Gewisse Unterschiede zeigen sich auch im Anteil der beim Austausch mit in Lösung gehenden Anteile an Kieselsäure. Die bei den verschiedenen Tonmineralien beobachteten Unterschiede im Austauschverhalten werden auf die Unterschiede der Gitterstrukturen zurückgeführt.

E. Gruner (Clausthal)

m) Nahrungsmittelchemie

Kiermeier, Fr.-München, **Beeinflussung der Haltbarkeit von Nahrungsmitteln: eine Aufgabe der technischen Biochemie.** (Angew. Chem. A 60, 175—179, 1948).

Die Nahrungsmittelindustrie soll sich wie andere Industriezweige (Leder-, Textil-, Zuckerindustrie) vermehrt der Erkenntnisse der Biochemie bedienen. Aufgabe der technischen Biochemie ist nicht nur die Ausnutzung der Energie der Zelle sondern auch ihre Unterdrückung zu Zwecken der Haltbarkeitserhöhung.

Die Ursache der Geschmacksverschlechterung von Nahrungsmitteln kann in der Aktivierung der Fermente durch Vergrößerung der Oberfläche durch Mahlen und andere Zerkleinerungsvorgänge liegen. Fette und Phosphatide sind gegenüber Kohlehydraten und Eiweißkörpern besonders gefährdet. Untersuchungen über die Wirksamkeit der Fermente stoßen auf besondere Schwierigkeiten, aufschlußreich ist die Mikrotechnik nach Gorbach und die manometrische Technik von Warburg. Verfahren, die Enzymreaktionen zu verzögern, liegen auf physikalischem Gebiet: inerte Gasatmosphäre, Lagerung bei niedrigen Temperaturen, Preßwürfel zur Beschränkung des Luftzutritts, sauerstoffundurchlässige Verpackungsmittel u. a. Vorsichtiges Trocknen unter möglicher Vermeidung der Auswirkungen der Hygroscopicität kann die Fermentreaktionen verzögern ebenso wie ein Ausfrieren von Wasser. Enzymdestrukturen kommen bis auf wenige Ausnahmen wegen ihrer physiologisch schädlichen Wirkungen vorerst nicht in Betracht.

Gebäuchlich ist zur Fermentinaktivierung z. B. trockene Erhitzung unter 120° wegen der geringen Substratveränderungen. Nachprüfung ergibt aber, daß Fermente kaum inaktiviert sind. Höhere Temperaturen haben unerwünschte Veränderungen zur Folge, niedere bedingen lange Zeiten und führen namentlich bei Fetten leicht zum Ranzigwerden.

In bestimmten Fällen ist es sogar möglich, daß nach einer derartigen Behandlung eine erhöhte Aktivität auftritt. Die sichere Lenkung einer trockenen Erhitzung ist der Zukunft vorbehalten.

Inaktivierung der Fermente ist zur Zeit nur durch feuchte Erhitzung gesichert. Verwiesen wird auf das Blanchieren von Gemüse. Wesentlich ist aus betriebswirtschaftlichen Gründen und wegen der möglichen Quellungserscheinungen größeren Ausmaßes Beschränkung der Dampf- oder Wassermenge und Einstellung der richtigen Temperatur und Erhitzungsdauer zur Koagulation des Fermenteiweißes. Die Erhitzungszeiten von Gemüsen und Nahrungsmitteln sind verhältnismäßig kurz. Bei zu kurzen Zeiten kann eine Regeneration der Fermente eintreten. Kleinsteuber (Heilbronn)

Kaufmann, H. P.-Münster **Zur Biologie der Fette, I. Mitteilung: Konjugiert-ungesättigte Fettsäuren in Naturfetten.** (Chem. Ber. 81, 2, 159—163.)

Auf Grund spektrophotometrischer Ergebnisse an Naturfetten kommt Verfasser zum Schluß, daß konjugiert-ungesättigte Fettsäuren ständiger Bestandteil aller Fette sind. Diese Feststellung konnte erst durch die Empfindlichkeit der Adsorptionsspektrographie getroffen werden. Die Isolierung der konjugiert-ungesättigten Fettsäuren bedarf besonderer Vorsichtsmaßnahmen.

Bei tierischen Fetten wurden maximal einige Prozente der konjugiert-ungesättigten Fettsäuren festgestellt, meistens aber nur Bruchteile von

einem Prozent. Die Begründung ist in der großen Reaktionsfähigkeit dieser Säuren gegeben.

Bei Pflanzenfetten lassen sich eher größere Mengen isolieren. Sie treten besonders im Samen von Pflanzen auf, die einen hohen Wasserbedarf haben. Die Frage des Zusammenhangs zwischen Wasserhaushalt der Pflanze und Konstitution der Fettsäuren im Samen soll noch geklärt werden. Es ist beabsichtigt, Beobachtungen über den Einfluß der Düngung miteinzubeziehen.

Die Verwandlung isolierter Doppelbindungen in konjugierte ist gleichbedeutend mit der Überführung halbtrocknender Öle in trocknende. Es ergeben sich neue Gesichtspunkte für die Erörterung des Chemismus der Polymerisation, des Fettverderbens und der Biologie der Fette. Weiterhin werden wichtige Fragen der Fettbildung und des -abbaues im Organismus zur Diskussion gestellt.

Die Möglichkeit des Zuckerabbaus zu Azetaldehyd, die anschließende Aldolkondensation zu Polyenaldehyden und die Weiterbildung zu Fettsäuren wird erwogen. Als gewichtiges Beweisstück wird das gleichzeitige Auftreten von Essigsäure neben konjugiert-ungesättigten Fettsäuren im gemischten Glyzerid angezogen. Der Zucker wird gleichzeitig als Ausgangsstoff für das Glycerin angesprochen, das bei der Veresterung eine Rolle spielt.

Diese Veresterung geht über die Phosphatide. Am Tierversuch wurde die besondere Rolle der Phosphatide bei der Fettbildung festgestellt. Die Wurmart *Lycastis ranauensis* ist wegen ihrer Durchsichtigkeit besonders geeignet. Gegenwart kleinster Mengen von Phosphatiden in der Kohlehydrat-Nahrung führte zu außerordentlicher Steigerung der Fettbildung.

Kleinsteuber (Heilbronn)

q) Kunststoffe

Hultzsch, K.-Wiesbaden, **Neuere Anschauungen über die Bildung von Phenolharzen.** (Kunststoffe 39, 57, 1949.)

Die primär entstehenden Phenolalkohole werden zunächst veräthert; im wesentlichen entstehen Dioxydibenzyläther, bei Anwesenheit von Fremdalkoholen oder von Säuren können auch andere Äther oder auch Ester entstehen. Die Dioxydibenzyläther sind vielfach stabil, sogar in Resiten, zum Teil gehen sie unter Formaldehydabspaltung in Verbindungen mit Methylenbrücken über. Endlich kann das Auftreten von Phenolaldehyden einerseits und Phenolen mit neu gebildeter Methylgruppe andererseits durch Spaltung der Dioxidibenzyläther erklärt werden.

Durch intermolekulare Wasserabspaltung entstehen aus den Phenolalkoholen sowie aus den Dioxydibenzyläthern, Chinonmethide, die im Fall der o-Verbindungen als dimere und trimere zyklische Verbindungen, im Fall der p-Chinonmethide als Dioxystilbene gefaßt werden. Sie entstehen bei der Hitzehärtung, meist erst bei über 170°. Ebenfalls bei höheren Temperaturen verlaufen Oxydo-Reduktionsvorgänge, bei denen als hydrierte Verbindungen u. a. die oben erwähnten Methylphenole, ferner Dioxydibenzylverbindungen, als Dehydrostufen u. a. Phenolaldehyde, Chinonoxymethide und (im Fall der Hexamethylenetetramin Härtung) Azomethine entstehen. Vermutlich können so auch die zum Phenolhydroxyl o- oder p-ständigen Methylgruppen der Kresole und Xylenole weitere funktionelle Gruppen bilden. Diese ganzen Vorgänge verursachen Häufung von Dop-

pelbindungen und Auftreten merichinoider Systeme und damit die Dunkelbraunfärbung der gehärteten Produkte.

Die Chinonmethide können mit anderen Verbindungen Dien-Additionen geben, z. B. mit Olefinen Chromane bilden.

Bei theoretischer Betrachtung aller dieser Vorgänge erscheint zunächst die Ausbildung relativ stabiler Protonbrücken-Sechsringe im Falle der zum Phenolhydroxyl o-ständigen Methylolgruppen wahrscheinlich. Diese Ringe bilden die Voraussetzung für das Entstehen härthbarer Verbindungen. Sie können durch Hitze oder Säuren gelöst werden, worauf weitere Kondensation eintritt. In saurem Medium bilden sie sich nicht, auch können sie bei p-Verbindungen nicht entstehen. Für die gesamten oben erwähnten Reaktionen werden ausführliche Schemata unter Berücksichtigung der bei ihnen auftretenden ionischen Zustände gegeben, wobei die Auffassung vertreten wird, daß Chinonmethide als äußerst reaktionsfähige Zwischenprodukte bei allen Reaktionen auftreten.

In den gehärteten Harzen sind im wesentlichen Methylen- und Dimethylenäther-Brücken vorhanden, daneben (im Fall der Ammoniak- oder Hexamethylenetetramin-Härtung) auch Di- und Trimethylen-Verknüpfungen, ferner bei Anwendung hoher Temperaturen Äthylen-, Vinylen-Brücken, zyklische Chinoläther und -Chinone. Die Zahl der Brücken je Phenolkern ist maßgebend für die Beschaffenheit des Harzes.

Alle diese zum Teil reversiblen Vorgänge greifen ineinander, eine Analyse der Endharze war daher bisher kaum möglich. Die Aufklärung des Chemismus läßt in Zukunft Erfolge bei der Untersuchung des Feinbaues der Phenolharze mit physikalischen Methoden erhoffen.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.)

Hultzsch, K.-Wiesbaden, **Zur Theorie der Härbarkeit von Polykondensationsharzen.** (Angew. Chem. 61, 93, 1949.)

Die beim Studium der Härtung von Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten gewonnenen Erkenntnisse lassen sich auch auf entsprechende Kondensationsprodukte anderer Ausgangsstoffe mit Formaldehyd übertragen, z. B. auf Harnstoff-, Melamin- und Anilinharze. Die Harzbildung verläuft in allen Fällen schematisch über drei meist fließend ineinander übergehende Phasen:

- I. Die Addition von Formaldehyd an die sauerstoff- oder stickstoffhaltige andere Komponente unter Bildung von Methylolverbindungen;
- II. Die Wasserabspaltung aus den Methylolverbindungen unter Bildung von (monomeren meist unbeständigen) Anhydro-Formen (z. B. Chinonmethide, Methylenharnstoff);
- III. Die Bildung von Methylenbrücken. Die Vorgänge II. und III. können auch in Form einer intermolekularen (statt intramolekularen) Wasserabspaltung, gleichsam über ein Carbenium-Kation, verlaufen. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen und konstitutionellen Voraussetzungen können die als „eigenhärtend“ zu bezeichnenden Methylolverbindungen der I. Phase gefaßt werden.

In bestimmten Fällen können nämlich die Methylolgruppen durch sogenannte Protonbrücken

stabilisiert werden, etwa dann, wenn Wasserstoffatome, die durch Schlüsselgruppen azidifiziert werden, vom Sauerstoffatom der Methylolgruppe des gleichen Moleküls mit beansprucht werden oder bei koordinativer Bindung eines Wasserstoffatoms des Methylolhydroxyls an das Sauerstoffatom des Phenols oder Harnstoffs. Dabei entstehen bevorzugt Sechsringsysteme, deren Protonbrücken eine beachtliche Festigkeit erreichen. Nur wenn die Möglichkeit zur Bildung solcher intramolekularer Protonbrücken besteht, können härthbare Methylolverbindungen von praktischem Wert gefaßt werden. Dies ist beispielsweise nicht der Fall bei Formaldehydkondensationsprodukten der primären und sekundären Amine sowie des Anilins, bei welchem vermutlich der Formaldehyd zuerst am Stickstoffatom eintritt und erst später durch Umlagerung in den Kern eintritt. Auch bei p-Methylolphenolen kann eine intramolekulare Bildung von Protonbrücken nicht eintreten; die Tatsache, daß das reine Produkt recht beständig ist, kann vermutlich darauf zurückgeführt werden, daß hier durch intermolekulare Protonbrücken Kettenassoziationen auftreten. Die Hitzehärtung technischer Phenolharze beruht vermutlich im wesentlichen auf der Teilnahme von o-Methylolgruppen, da p-Methylolgruppen, sofern sie überhaupt entstehen, schon bei der Resolbildung Methylenbrücken ergeben. So sind o-, p-Phenoldi- u. trialkohole nicht beständig, sondern geben Zweikernverbindungen mit p-ständigen Methylenbrücken, in denen die o-Methylolgruppen noch erhalten sind. Beim Melamin dagegen ist die Hexamethylolverbindung beständiger als die Trimethylolverbindung, da offenbar bei ersterer ein besonders festes System von Protonbrücken-Ringen entsteht.

Maßgebend für die Härbarkeit ist aber auch die Aufhebung der Stabilität der Methylolgruppen. Die Lösung der ohnehin nicht allzulebenden Protonbrücken tritt bei Einwirkung von Hitze oder Wasserstoffionen leicht ein.

Protonbrücken können auch bei Äthern, besonders bei den in der Praxis wichtigen o-Dimethylenäthern der Phenolreihe und bei den Dimethylenätherbrücken der Melaminharze auftreten und eine für die Ausbildung härthbarer Harze wichtige Stabilisierung bewirken. Bei Harnstoffharzen ist das Auftreten von Dimethylenäther-Brücken bisher nicht erörtert worden, aber durchaus möglich.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.)

Berger, H., **Über die Verwendung von Trikresylphosphat in Kunststoff-Fertigerzeugnissen. Ein Beitrag zur Frage über die „Giftigkeit von Igelit“.** (Kunststoffe 39, 65, 1949.)

Es wird gegen die übertriebenen Forderung Stellung genommen, technisches Trikresylphosphat nicht mehr als Weichmacher für Kunststoffe zu verwenden. Der die Giftigkeit bedingende o-Kresylester wird von der menschlichen Haut bei Berührung nicht aufgenommen, trotzdem soll bei Gegenständen, die mit der Haut in Berührung kommen, sowie vor allem aber bei solchen, die zur Aufnahme von Lebensmitteln bestimmt sind, kein Trikresylphosphat verwendet werden. Bei anderen technischen Artikeln, die nicht zu den „Bedarfsgegenständen“ gehören, ist die Verwendung von Trikresylphosphat unbedenklich.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.)

Soeben erschien

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik

Von

Dr.-Ing. Werner Matz, Frankfurt am Main-Höchst

XVI/356 Seiten mit 114 Abbildungen

Preis broschiert DM 26,—, Leinen DM 28,—

Aus dem Inhalt:

I. Allgemeine Grundlagen: Betrachtungsweisen und Darstellungsarten — Zustände und Eigenschaften der Stoffe — Der erste Hauptsatz und die Energie — Der zweite Hauptsatz und die Entropie — Der Gleichgewichtszustand — Das allgemeine Ähnlichkeitsprinzip beim Wärme- und Stoffaustausch — **II. Der Wärme- und Stoffaustausch im Gegenstrom zwischen zwei Phasen** — Das harmonische Poldreieck — Der Wärmetauscher — Wärmeaustausch durch Blasen — Anheiz- und Abkühlvorgänge bei Gefäßen — Der Stoffaustausch im Gegenstrom — Ähnlichkeit zwischen Reibung, Wärme- und Stoffaustausch — **III. Wärme- und Stoffaustausch zwischen Dampf- und Flüssigkeit bei einheitlichen Stoffen** — Verdampfungsvorgang — Dampf-Luftgemische — **IV. Wärme- und Stoffaustausch bei der Destillation** — Darstellungsweise der Gemischzusammensetzung — Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit — Die Wärme- und Stoffbewegung bei der Destillation — **V. Wärme- und Stoffaustausch bei der Adsorption** — Allgemeines über Adsorption — Die theoretischen Grundlagen — Die industrielle Ausnutzung der Adsorption — **VI. Wärme- und Stoffaustausch bei der Absorption** — Allgemeines über Absorption — Die theoretischen Grundlagen der Absorption — Die industrielle Ausnutzung der Absorption — **VII. Wärme- und Stoffaustausch bei der Extraktion** — Allgemeine Begriffe und Vergleich mit der Destillation — Theoretische Grundlagen — Die industrielle Anwendung der Extraktion — **Anhang** — Thermodynamische Kreisprozesse in vektoranalytischer Behandlung — Vektoranalytische Grundlagen — Die mechanischen und thermodynamischen Kreisprozesse — **Schrifttum** — **Sachregister**.

Das Buch ist aus der Praxis heraus entstanden und soll dem Ingenieur, dem Chemieingenieur, dem Betriebschemiker und dem Apparatebauer die zum Verständnis des Wärme- und Stoffaustausches erforderlichen wissenschaftlichen Grundlagen vermitteln

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF • FRANKFURT AM MAIN

Wie früher sollen auch jetzt wieder

Einbanddecken

mit entsprechender Prägung für die abgeschlossenen Bände der „*Kolloid-Zeitschrift*“ angefertigt werden.

Der Preis einer Einbanddecke stellt sich auf etwa DM 2,50. Bestellungen werden tunlichst umgehend erbeten um die Auflage festzustellen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF • FRANKFURT / MAIN
Frankfurt/M.-Griesheim, Einbaumstraße 2.

Ende dieses Jahres werden erscheinen

Praktikum als Einführung in die Arbeitsmethoden der Kolloidchemie

Von Doz. Dr. Heinrich Thiele (Kiel), etwa 220 S. mit 112 Abb., ca. DM 16,—

Für ein erfolgreiches chemisches Arbeiten ist die Kenntnis kolloidchemischer Methoden notwendig. In diesem umfassenden, mit zahlreichen Abbildungen und vielen Versuchen ausgestatteten Praktikum beginnt jeder Abschnitt mit einer kurzen Abgrenzung und Erläuterung und soweit möglich mit einem theoretischen Überblick.

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. Arthur Zart (Wuppertal), etwa 180 Seiten mit 112 Abb., ca. DM 18,—

Hauptkapitel des Buches: Kunstfasern aus Zellulose — Fasern aus Eiweiß — Fasern aus Kunstharzen — Nachlese — Wissenschaftlicher Fortschritt — Prüfverfahren — Verwendung der Kunstfasern — Wirtschaftliches — Zusammenstellung der Eigenschaften — Vorschriftensammlung.

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von Dr. Ludwig Kratz (Landshut), etwa 240 Seiten mit 77 Abb., ca. DM 32,—

Nach einführenden grundsätzlichen Betrachtungen über die pH-Messung halten sich die Ausführungen über die Glaselektrode an die bewährte Dreiteilung des Stoffes in Grundlagen, Methoden und Anwendungen, wobei Teil II eine lokere Unterteilung in mit dem Glas zusammenhängende chemische und physikalisch-meßtechnische Probleme erkennen läßt. Angeschlossen sind einige für die praktische Arbeit wichtige Tabellen.

Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik

Von Prof. Dr. Günther Schiemann (Offenbach/Main), etwa 160 S. mit 5 Abb., ca. DM 16,—

Hauptabschnitte des Buches: 1. Technisches Interesse an organischen Fluorverbindungen — Aliphatische Fluorverbindungen: Herstellung, Eigenschaften, technische Verwendung aliphatischer Fluorverbindungen (Farbstoffe mit aromatisch gebundener CF_3 -Gruppe) — Aromatische Fluorverbindungen: Herstellung, Eigenschaften, technische Verwendung (Farbstoffe mit aromatisch gebundenem Fluor) — II. Chemie der organischen Fluorverbindungen: Darstellungsverfahren mit rein laboratoriumsmäßiger Bedeutung — III. Patente über organische Fluorverbindungen, Literaturzitate, Tabellen, Schrifttum, Register.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · FRANKFURT/MAIN

Soeben erscheint

Grundriß der Kolloidkunde

Von Dr. Erich Manegold

a. o. Professor und ehemals Leiter des Instituts für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden und des Instituts für allgemeine und angewandte Kolloidkunde Dresden

XI/84 Seiten mit 45 Abbildungen / Preis brosch. etwa DM 7,—

Die Kolloidkunde, eines der umfangreichsten, reizvollsten Gebiete der Naturwissenschaften, beschäftigt sich mit den Übergangsgebilden zwischen Kleinmolekülen einerseits und den mikro- und makroskopischen Körpern andererseits.

Typische Beispiele der angewandten Kolloidkunde sind auf anorganischem Gebiet die Glasindustrie, die Keramik, die Baustoff- und Bodenkunde, auf dem organischen Gebiet das Streben, die Blokolloide zu synthetisieren oder sie durch neue kolloide Kunststoffe mit besonders hochgezüchteten Eigenschaften zu ersetzen.

Im vorliegenden Grundriß wird in gedrängter disziplinierter Form eine umfassende und klare Kennzeichnung des gesamten Interessen- und Anwendungsgebietes der Kolloidkunde gegeben und damit auch insbesondere der Hochschulunterricht für Lehrer und Hörer erleichtert.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF · DRESDEN UND LEIPZIG